RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 giugno 1906.

F. D'Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Su alcuni casi, apparentemente paradossali, di trasmissione dell'elettricità attraverso un gas.* Nota del Socio Augusto Righi.

Passando in rivista alcune mie esperienze, già in varie epoche pubblicate, allo scopo d'interpretarle secondo la teoria degli elettroni, ho notato

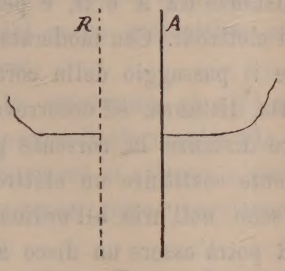


Fig. 1.

certe analogie tra fatti, che sembravano avere in comune soltanto il loro carattere strano e quasi paradossale, e tali analogie mi hanno suggerito l'idea di una nuova esperienza. Benchè il descrivere quest'ultima sia lo scopo principale della presente Nota, pur tuttavia credo utile richiamare dapprima quei fatti, ed additarne le spiegazioni che se ne diedero, o se ne possono dare.

a) Un disco metallico A (fig. 1) posto nell'aria rarefatta e caricato dal polo negativo isolato d'una pila, riceve un fascio di radiazioni ultravio-

lette attraverso una reticella metallica R comunicante con un elettrometro. Le deviazioni ottenute in tempi eguali misureranno la corrente fotoelettrica. Trovai [1] che l'intensità di questa cresce al crescere (entro certi limiti) della distanza fra R ed A. Ciò venne confermato poco dopo da Stoletow [2], che presumibilmente non conosceva ancora questo mio risultato. La spiegazione che si dà oggi di questo fenomeno è la seguente [3]. Quando la differenza di potenziale fra i due conduttori è abbastanza grande, i ioni negativi formatisi presso il disco A acquistano sufficiente velocità per ionizzare l'aria col loro urto e creare così nuovi ioni, che alimentano la corrente; ma se i due conduttori sono molto vicini, i detti ioni negativi raggiungono in parte la reticella senza ionizzare l'aria, e così rimane minore il numero di ioni disponibili.

Si può obiettare però, che il fenomeno da me osservato si produsse anche con differenze di potenziale assai piccole, per esempio minori di 5 volta.

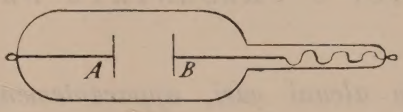


Fig. 2.

b) Un tubo con aria rarefatta contiene due elettrodi A, B (fig. 2) uno dei quali è mobile. Messo un tal tubo in circuito con una pila (qualche centinaio di coppie di Volta) ed un galvanometro trovai [4], che la corrente era massima per una certa distanza fra A e B, e perciò diminuiva sin anche ad annullarsi accostandosi gli elettrodi. Con moderata rarefazione e forza elettromotrice appena sufficiente il passaggio della corrente aveva luogo quasi per un unico valore della detta distanza, ed occorreva una maggior differenza di potenziale perchè per altre distanze la corrente potesse stabilirsi. Al galvanometro si può naturalmente sostituire un elettrometro od un elettroscopio.

c) Se R ed A sono nell'aria all'ordinaria pressione, ionizzata da raggi X (nel qual caso R potrà essere un disco anzichè una rete metallica) si verifica un fenomeno analogo ai precedenti. Trovai infatti [5], che in determinate circostanze l'intensità della corrente fra i dischi cresce d'intensità, al crescere della loro reciproca distanza. Il fatto venne, anche questa volta, riscontrato più tardi da altri sperimentatori [6], ed oggi lo si spiega ammet-

(1) Mem. della R. Acc. di Bologna, serie 4ª, t. X, pag. 107 (1890).
(2) J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, pag. 232.
(3) Journal de Physique, septembre 1890.
(4) Mem. della R. Acc. di Bologna, loc. cit,, pag. 112.
(5) Rend. della R. Acc. dei Lincei, 3 maggio 1896.
(6) J. J. Thomson and Rutherford. Phil. Mag., t. 42 (1896).

tendo, che coll'aumento della detta distanza si mettono a contribuzione ioni in maggior numero per alimentare la corrente (1).

d) Le coppie di quadranti di un elettrometro E (fig. 3), il cui ago è mantenuto ad un potenziale costante, comunicano separatamente coi dischi metallici paralleli A, B, fra i quali e ad eguale distanza trovasi un terzo disco C caricato dal polo isolato d'una pila. L'aria fra i dischi è ionizzata dalle radiazioni d'un corpo radioattivo. Se si sposta C verso uno dei dischi estremi si ha una deviazione di tal senso da indicare, che il passaggio del-

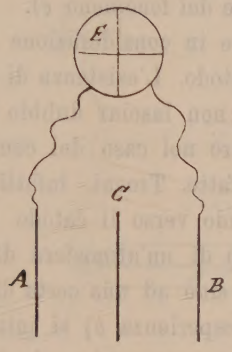


Fig. 3.

l'elettricità fra C ed il disco da cui C venne allontanato è più abbondante di quello fra C ed il disco a cui venne avvicinato (2). Benchè non ne abbia fatto la prova, non dubito che questa esperienza riescirebbe anche adoperando i raggi X al posto del corpo radioattivo, come riescirebbe la *c*) facendo il cambiamento inverso.

e) Se si ripetono le esperienze *a*) e *b*) mentre agisce un intenso campo magnetico diretto perpendicolarmente alle linee di forza elettriche, l'andamento anomalo dei fenomeni si attenua o sparisce, e cioè, per esempio nel caso della fig. 2, la corrente cresce regolarmente al diminuire della distanza fra gli elettrodi (3).

Come si è visto, del fenomeno *a*) si è data una spiegazione, ed un'altra assai simile si è data pel fenomeno *c*), che forse vale anche per quello *d*), il quale in sostanza sembra differire dal *c*) solo pel modo in cui l'aria viene ionizzata. Ma resta a discutere la causa probabile di *b*) ed *e*).

Del fenomeno *b*) si può dare una spiegazione simile a quella che si dà pel fenomeno *a*); si può ammettere cioè, che quando è scarso il numero delle molecole gassose comprese fra i due elettrodi, sia per essere questi molto

(1) J. J. Tomson, *Conduction of Electricity*, ecc., pag. 13.
(2) Rend. della R. Acc. dei Lincei, t. XII, pag. 237 (1904).
(3) Mem. della R. Acc. di Bologna, 13 nov. 1892.

vicini, sia per essere bassissima la pressione del gas, la formazione di nuovi ioni per urto dei ioni già esistenti contro le molecole del gas è del pari troppo scarsa, e non può prodursi la scarica (se i due conduttori comunicano colle armature d'un condensatore) o la corrente (se essi comunicano coi poli d'una pila).

A questa spiegazione si può opporre, che con essa rimane difficile render conto del fenomeno *e*), e cioè dell'azione di un campo magnetico. Perciò mi sembra probabile che tutte le precèdenti spiegazioni siano incomplete, e che si debba tener conto di altre circostanze, le quali poi permettono, come mostrerò fra poco, di dare ragione anche del fenomeno *e*).

Conviene perciò prendere in considerazione la presenza di un'atmosfera di ioni positivi intorno al catodo. L'esistenza di essa fu da me per la prima volta dimostrata in modo da non lasciar dubbio (1), e più tardi fu ripetutamente confermata, sempre però nel caso del continuato passaggio della corrente attraverso il gas rarefatto. Trovai, infatti, che il potenziale nel gas presso il catodo cresce andando verso il catodo stesso, ed in tal maniera, da rendere manifesta la presenza di un'atmosfera di ioni positivi avvolgente il catodo e che va diradandosi sino ad una certa distanza. Ora sembra lecito il supporre, che nel caso della esperienza *b*) si inizî il passaggio della corrente nel gas, ma rimanga poi sospesa appunto per la formazione della detta atmosfera, la quale ha per effetto di rendere necessaria una maggior differenza di potenziale perchè la corrente possa continuare; anzi un aumento tanto più grande quanto più si avvicinano gli elettrodi.

Ammessa questa spiegazione, quella del fenomeno *e*) diviene facilissima. I ioni positivi hanno origine dagli urti contro le molecole gassose degli elettroni emessi dal catodo; ora il campo magnetico incurva fortemente le loro traiettorie, e così rende più scarsi i detti urti, l'atmosfera di ioni positivi non può formarsi, e la corrente continua liberamente, e tanto meglio quanto più vengono avvicinati gli elettrodi, senza che a ciò si richiegga un maggior potenziale.

Ai cinque fenomeni richiamati possono aggiungersene due altri come molto affini, se non identici ad uno di essi.

Il fenomeno *b*) si può evidentemente enunciare dicendo, che il potenziale di scarica è minimo per una certa distanza critica degli elettrodi A, B (fig. 2), e perciò è richiesta una differenza di potenziale maggiore se si diminuisce la distanza suddetta. Considerato in tal modo, il fenomeno *b*) coincide con uno recentemente enunciato dal sig. Carr e prima ancora dal sig. Peace (2).

Per ultimo farò osservare, che il fenomeno *b*) sembra analogo a quello

(1) Mem. della R. Acc. di Bologna, 13 novembre 1892.
(2) J. J. Thomson, loc. cit. pag. 356.

ben noto, che fu descritto da Hittorf (1), e che consiste nella grande difficoltà d'ottenere la scarica fra elettrodi vicinissimi immersi in un gas estremamente rarefatto. In un tubo, nel quale si è fatto il miglior vuoto possibile, trovansi due elettrodi filiformi AB, CD (fig. 4), le cui estremità B, C quasi si toccano, e comunicanti con due altri elettrodi M, N terminati da palline poste nell'aria all'ordinaria pressione. Un condensatore o una macchina elettrica E, F produrrà una scintilla di qualche centimetro fra le palline M, N, piuttosto che dar luogo alla scarica fra gli elettrodi nel gas estremamente rarefatto.

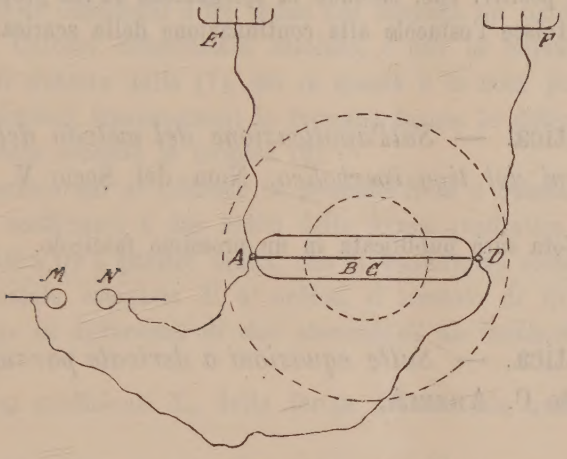


Fig. 4.

Se veramente questo fenomeno è della stessa natura del fenomeno *b*), dovrà verificarsi l'effetto *e*) anche col tubo descritto or ora. È questa la nuova esperienza che mi proponevo di descrivere.

Per eseguirla, collocai il tubo AD in direzione equatoriale fra i poli della grande elettrocalamita di Ruhmkorff, della quale i cerchi segnati nella figura rappresentano il contorno dei rocchetti e del nucleo di ferro. Constatato il fenomeno noto, e cioè la produzione delle scintille MN, eccitai l'elettrocalamita con una corrente di 10 a 12 ampère. Immediatamente cessarono le scintille nell'aria e la scarica si produsse nel tubo, ove si manifestò colla viva fluorescenza verde delle pareti provocata dai raggi catodici. Interrotta la corrente magnetizzante, l'effetto di essa sparì con una certa lentezza, dovuta evidentemente, almeno in gran parte, al magnetismo residuo dei nuclei dell'elettrocalamita.

Questa esperienza, che riesce colla massima facilità, conduce a supporre, che anche quando le scintille scoccano in MN, un fenomeno di scarica di breve

(1) Pogg. Ann., t. 136, pag. 201.

durata abbia luogo entro il tubo. Infatti non si capirebbe altrimenti come mai il campo magnetico dovesse facilitare la scarica attraverso il gas estremamente rarefatto. Se invece si suppone, che sempre si inizi il fenomeno della scarica entro il tubo, e che ciò dia luogo (come si è detto più sopra per spiegare il fenomeno *e*)) alla formazione di un accumulo di ioni positivi presso il catodo, che impedisce la continuazione della scarica stessa, allora si comprende bene che il campo magnetico possa esercitare un'azione sul tubo. Quest'azione, secondo quanto fu detto più sopra, sarebbe precisamente quella di deviare gli elettroni e d'impedire in tal modo quella specie d'ingorgo dei ioni positivi che, secondo la spiegazione da me proposta pel fenomeno *e*), costituisce l'ostacolo alla continuazione della scarica.

Matematica. — *Sull'applicazione del metodo delle immagini alle equazioni del tipo iperbolico.* Nota del Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulle equazioni a derivate parziali.* Nota del Corrispondente C. Arzelà.

Nella mia recente Nota: *Esistenza degli integrali nelle equazioni a derivate parziali*, la costruzione delle funzioni $\psi_1(y)$, $\psi_2(y)$, ... deve essere, per la piena validità del resultato, alquanto modificata, nel modo che spiegherò prossimamente.

Matematica. — *Sui simboli di Riemann nel Calcolo differenziale assoluto.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

Questa breve Nota ha per oggetto una osservazione sui simboli a quattro indici (detti di Riemann) che hanno, come si sa, un'importanza tanto fondamentale nella teoria delle forme differenziali quadratiche e nel Calcolo differenziale assoluto.

Per evitare di ripetere inutilmente cose note, mi riferirò per quanto riguarda le denominazioni, le notazioni e le succitate teorie al vol. I della *Geometria differenziale* del Bianchi (Pisa, 2ª ediz., 1902), e alla Memoria di Ricci e Levi Civita nei Math. Annalen, t. 54, pag. 125.

Un simbolo di Riemann di 1ª specie (che indicheremo con $R_{r_1 r_2, s_1 s_2}$) è la differenza di due espressioni formate in modo analogo mediante simboli

di Christoffel a tre indici; propriamente, indicando con D_s l'operazione che applicata ad un simbolo di Christoffel a tre indici è:

$$(1) \qquad D_s\begin{bmatrix} r\,t \\ u \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial x_s}\begin{bmatrix} r\,t \\ u \end{bmatrix} - \sum_p \begin{Bmatrix} s\,u \\ p \end{Bmatrix}\begin{bmatrix} r\,t \\ p \end{bmatrix}$$

si ha:

$$(2) \qquad R_{r_1 r_2, s_1 s_2} = D_{s_2}\begin{bmatrix} r_1\,s_1 \\ r_2 \end{bmatrix} - D_{s_1}\begin{bmatrix} r_1\,s_2 \\ r_2 \end{bmatrix}.$$

I simboli di Christoffel a tre indici non formano un *sistema covariante* nel senso del Calcolo differenziale assoluto, e non lo formano neanche le loro dedotte D definite dalla (1), ma (e questa è la nota proprietà fondamentale dei simboli Riemanniani) lo formano invece le differenze di queste ultime combinate secondo la formola (2).

L'osservazione cui si riferisce la presente Nota è questa: che introducendo oltre i coefficienti a due indici della forma quadratica fondamentale, altri coefficienti a tre e quattro indici, che si trasformino come quelli di una forma differenziale completa di 4° ordine, *il simbolo di Riemann si può comporre come la differenza di due elementi di un medesimo sistema covariante.*

Insieme ai coefficienti X_{ij} della forma differenziale quadratica fondamentale

$$(3) \qquad \sum X_{ij}\,dx_i\,dx_j$$

introduciamo i coefficienti X_{ijh}, X_{ijhk} che si trasformino come quelli di una forma differenziale di 4° ordine di cui siano zero i coefficienti ad un solo indice, e di cui siano i medesimi X_{ij} i coefficienti a due indici:

$$(4) \qquad \sum_{ij} X_{ij}\,\delta^{(4)}_{ij} + \sum_{ijh} X_{ijh}\,\delta^{(4)}_{ijh} + \sum_{ijhk} X_{ijhk}\,\delta^{(4)}_{ijhk}$$

essendo le δ quelle formazioni differenziali ben note che io ho introdotte e studiate in lavori precedenti [1]; la forma differenziale quadratica (3) è un *covariante* della forma (4).

In una Nota del 1903 [2] ho introdotto per le forme differenziali generali delle formazioni fondamentali, che ho rappresentate con delle doppie parentesi rotonde, formazioni alle quali direttamente o indirettamente fanno capo tutte le altre che è necessario introdurre nella teorica delle forme differenziali.

[1] V. p. es. Rend. Acc. Lincei (5), t. XII, 1° sem. 1903, pag. 325.
[2] Ibid., pag. 367.

La derivata di una tale formazione si esprime colla semplice formola

$$(5)\quad \frac{\partial}{\partial x_h}((i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu)) = ((i_1 \dots i_m h , j_1 \dots j_\mu)) + ((i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu h)),$$

e la loro trasformazione si fa come quella del prodotto delle due X, aventi rispettivamente per indici quelli del primo e quelli del secondo gruppo del simbolo.

Se ora poniamo in generale:

$$(6)\quad \begin{cases} ((i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu)) + (-1)^{m+\mu}((j_1 \dots j_\mu , i_1 \dots i_m)) = \{i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu\} \\ ((i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu)) - (-1)^{m+\mu}((j_1 \dots j_\mu , i_1 \dots i_m)) = (i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu) \end{cases}$$

otteniamo da (5) le formole:

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x_h}\{i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu\} = (i_1 \dots i_m h , j_1 \dots j_\mu) + (i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu h) \\ \dfrac{\partial}{\partial x_h}(i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu) = \{i_1 \dots i_m h , j_1 \dots j_\mu\} + \{i_1 \dots i_m , j_1 \dots j_\mu h\} . \end{cases}$$

Si riconosce subito che il simbolo di Christoffel di 1ª specie $\begin{bmatrix} r\,s \\ t \end{bmatrix}$ relativo alla forma (3) è, a meno di un fattore, il simbolo $(r\,s\,,\,t)$ relativo alla forma (4); propriamente è:

$$(8)\quad \begin{bmatrix} r\,s \\ t \end{bmatrix} = -\frac{1}{2}(r\,s\,,\,t)\ ,$$

e che il simbolo di Christoffel di 2ª specie è similmente

$$(9)\quad \begin{Bmatrix} r\,s \\ t \end{Bmatrix} = -\frac{1}{2}\sum_h A_{ht}\,(r\,s\,,\,h),$$

essendo al solito le A_{ht} i rapporti dei complementi algebrici degli elementi del determinante $|X_{ij}|$, per il determinante stesso.

Di qui si ha che la prima parte del simbolo di Riemann (2) diventa

$$(10)\quad D_{s_2}\begin{bmatrix} r_1\,s_1 \\ r_2 \end{bmatrix} = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_{s_2}}(r_1\,s_1\,,\,r_2) - \frac{1}{4}\sum_p\sum_q A_{pq}\,(r_1\,s_1\,,\,p)\,(r_2\,s_2\,,\,q)$$

$$= -\frac{1}{2}\{r_1\,s_1\,,\,r_2\,s_2\} - \frac{1}{2}\{r_1\,s_1\,s_2\,,\,r_2\} - \frac{1}{4}\sum_p\sum_q A_{pq}\,(r_1\,s_1\,,\,p)\,(r_2\,s_2\,,\,q)$$

e ponendo

$$(11)\quad [r_1\,s_1\,,\,r_2\,s_2] = -\frac{1}{2}\{r_1\,s_1\,,\,r_2\,s_2\} - \frac{1}{4}\sum_p\sum_q A_{pq}\,(r_1\,s_1\,,\,p)\,(r_2\,s_2\,,\,q)$$

il simbolo di Riemann si esprimerà colla differenza

$$(12)\quad R_{r_1\,r_2\,,\,s_1\,s_2} = [r_1\,s_1\,,\,r_2\,s_2] - [r_1\,s_2\,,\,r_2\,s_1].$$

Ora io dico che *gli elementi* (11) *formano un sistema covariante nel senso del calcolo differenziale assoluto.*

Infatti, immaginando una trasformazione delle variabili x nelle y, le formazioni di cui risulta il secondo membro di (11) si trasformano con formole che, tenendo conto di (6), si deducono facilmente da quelle da noi esposte nelle succitate Note. Indichiamo con Y i coefficienti della trasformata di (4), con A'_{ij} i rapporti analoghi agli A_{pq} ma formati colle Y, anzichè colle X, e ricordiamo che

$$A_{pq} = \sum_{ij} A'_{ij} \frac{\partial x_p}{\partial y_i} \frac{\partial x_q}{\partial y_j}.$$

Abbiamo allora, esprimendo per le Y il secondo membro di (11) che è calcolato per le X:

$$[r_1 s_1 , r_2 s_2]_X = -\frac{1}{2} \sum_{hk} \{h_1 k_1 , h_2 k_2\}_Y \frac{\partial y_{h_1}}{\partial x_{r_1}} \frac{\partial y_{k_1}}{\partial x_{s_1}} \frac{\partial y_{h_2}}{\partial x_{r_2}} \frac{\partial y_{k_2}}{\partial x_{s_2}} -$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{hkl} (l , h k)_Y \frac{\partial^2 y_l}{\partial x_{r_1} \partial x_{s_1}} \frac{\partial y_h}{\partial x_{r_2}} \frac{\partial y_k}{\partial x_{s_2}} - \frac{1}{2} \sum_{hkl} (h k , l)_Y \frac{\partial y_h}{\partial x_{r_1}} \frac{\partial y_k}{\partial x_{s_1}} \frac{\partial^2 y_l}{\partial x_{r_2} \partial x_{s_2}} -$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{kl} \{k , l\}_Y \frac{\partial^2 y_k}{\partial x_{r_1} \partial x_{s_1}} \frac{\partial^2 y_l}{\partial x_{r_2} \partial x_{s_2}} -$$

$$-\frac{1}{4} \sum_{pqij} A'_{ij} \frac{\partial x_p}{\partial y_i} \frac{\partial x_q}{\partial y_j} \left[\sum_{hkl} (h k , l)_Y \frac{\partial y_h}{\partial x_{r_1}} \frac{\partial x_k}{\partial x_{s_1}} \frac{\partial y_l}{\partial x_p} + \sum_{kl} \{k , l\}_Y \frac{\partial^2 y_k}{\partial x_{r_1} \partial x_{s_1}} \frac{\partial y_l}{\partial x_p} \right] \times$$

$$\times \left[\sum_{h'k'l'} (h' k' , l')_Y \frac{\partial y_{h'}}{\partial x_{r_2}} \frac{\partial y_{k'}}{\partial x_{s_2}} \frac{\partial y_{l'}}{\partial x_q} + \sum_{k'l'} \{k' , l'\}_Y \frac{\partial^2 y_{k'}}{\partial x_{r_2} \partial x_{s_2}} \frac{\partial y_{l'}}{\partial x_q} \right].$$

Osservando ora che

$$\sum_{ij} \frac{\partial x_p}{\partial y_i} \frac{\partial x_q}{\partial y_j} \frac{\partial y_l}{\partial x_p} \frac{\partial y_{l'}}{\partial x_q}$$

è eguale ad 1 solo quando $i = l$ e $j = l'$, ed è eguale a zero in ogni altro caso; che, essendo zero i coefficienti ad un solo indice della forma differenziale (4) e quindi anche della sua trasformata, i simboli $\{k , l\}_Y$ sono eguali a $-2 Y_{kl}$, e quindi

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} A'_{ij} \{k , i\}_Y = \sum_{ij} A'_{ij} Y_{ki} = 1 \qquad \text{se } j = k$$

$$= 0 \qquad \text{se } j \neq k ,$$

e infine osservando che $(l , h k) = (h k , l)$, si riconosce che il secondo membro della precedente formola può porsi sotto la forma

$$-\frac{1}{2} \sum_{hk} \left[\{h_1 k_1 , h_2 k_2\}_Y + \frac{1}{2} \sum_{ij} A'_{ij} (h_1 k_1 , i)_Y (h_2 k_2 , j)_Y \right] \frac{\partial y_{h_1}}{\partial x_{r_1}} \frac{\partial y_{k_1}}{\partial x_{s_1}} \frac{\partial y_{h_2}}{\partial x_{r_2}} \frac{\partial y_{k_2}}{\partial x_{s_2}}$$

cioè si ha la formola

$$(13) \qquad [r_1 s_1 , r_2 s_2]_x = \sum_{hk} [h_1 k_1 , h_2 k_2]_y \frac{\partial y_{h_1}}{\partial x_{r_1}} \frac{\partial y_{k_1}}{\partial x_{s_1}} \frac{\partial y_{h_2}}{\partial x_{r_2}} \frac{\partial y_{k_2}}{\partial x_{s_2}}$$

che dimostra il nostro assunto.

I simboli di Riemann dunque, oltre che formare essi stessi un sistema covariante, possono comporsi come differenze di due elementi di un altro sistema covariante nel senso del Calcolo differenziale assoluto.

Matematica. — *Ricerche sopra le funzioni derivate.* Nota di Beppo Levi, presentata dal Socio C. Segre.

In questa Nota vogliamo riannodare alle proposizioni relative alle funzioni derivate, dimostrate nella Nota precedente (1), il problema delle funzioni primitive e il teorema fondamentale del calcolo integrale, e dedurne ancora alcuni corollari per le funzioni derivate medesime.

Dobbiamo perciò premettere una proposizione relativa all'integrale indefinito di una funzione integrabile nel senso del Lebesgue:

1. *L'integrale indefinito di una funzione integrabile in un intervallo $a \ldots b$ nel senso del Lebesgue, ammette in tutti i punti dell'intervallo, fatta al più eccezione per quelli di un aggregato di misura nulla, derivata unica e determinata ed uguale precisamente alla funzione integrando.*

La proposizione sarà evidentemente dimostrata quando sia provato che, separatamente, la funzione integrale ammette derivate determinate a destra e a sinistra uguali ciascuna alla funzione integrando, in tutti i punti dell'intervallo $a \ldots b$ fatta al più eccezione per quelli di un aggregato di misura nulla.

Ci occuperemo, per fissare le idee, della derivata a destra. Sia $f(x)$ la funzione che si integra e si ponga

$$\Phi(x) = \int_a^x f(x)\, dx .$$

Sarà

$$r[\Phi(x) , x_0 , x_0 + h] = \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\, dx .$$

Per l'ipotesi dell'integrabilità di $f(x)$, dato arbitrariamente un ε, si può determinare nell'intervallo $a \ldots b$ un aggregato K_ε tale che:

1° La misura di K_ε sia $\leq \varepsilon$;

(1) Questi Rendiconti, pag. 551.

2° Esista uno ξ tale che in ogni punto di $a \dots b$, fuori di K_ε, $|f(x)| \leq \xi$;

3° $\int_{K_\varepsilon} |f(x)|\, dx \leq \varepsilon$.

Si chiami $f_\varepsilon(x)$ la funzione che è uguale a $f(x)$ in ogni punto di $a \dots b$ non appartenente a K_ε ed è nulla nei punti di K_ε; $f_\varepsilon(x)$ sarà misurabile e, per un teorema dovuto ai sig. Borel, Lebesgue e Vitali [1], si può determinare in $a \dots b$ un aggregato chiuso di misura $\geq b - a - \frac{\varepsilon}{\xi}$ tale che i valori di $f_\varepsilon(x)$ in esso formino una funzione continua. Si chiamino rispettivamente C_ε la parte di questo aggregato e D_ε la parte dell'aggregato complementare esterne a K_ε. La misura di C_ε sarà $c_\varepsilon \geq b - a - \varepsilon - \frac{\varepsilon}{\xi}$, quella di D_ε è $d_\varepsilon \leq \frac{\varepsilon}{\xi}$.

Sarà

$$(1) \qquad \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\, dx = \int_{x_0(C\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\, dx + \int_{x_0(D\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\, dx + \int_{x_0(K\varepsilon)}^{x_0+h} f(x)\, dx$$

dove gli indici C_ε, D_ε, K_ε apposti ai tre integrali significano che essi sono presi negli aggregati di punti dell'intervallo $x_0 \dots x_0 + h$ appartenenti rispettivamente a C_ε, D_ε, K_ε. Chiameremo rispettivamente $\gamma_\varepsilon(x_0\, h)$, $\delta_\varepsilon(x_0\, h)$, $\varkappa_\varepsilon(x_0\, h)$ le misure di queste tre parti di $x_0 \dots x_0 + h$, per modo che sarà

$$\gamma_\varepsilon + \delta_\varepsilon + \varkappa_\varepsilon = h.$$

Noi porteremo ora la nostra attenzione sui soli punti x_0 che appartengono a C_ε.

Si ricordi che, in ogni punto, $|f_\varepsilon(x)| \leq \xi$; sarà quindi

$$\left| \int_{x_0(D\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\, dx \right| \leq \xi \delta_\varepsilon(x_0\, h).$$

Ciascuno dei numeri γ_ε, δ_ε, $\varkappa_\varepsilon$ è funzione di h e di x_0 e tende a 0 con h: si può quindi considerare il $\overline{\lim_{h=0}} \frac{\xi \delta_\varepsilon}{h}$ come funzione di x_0, e considerare l'aggregato $M_{\varepsilon\eta}$ dei punti x_0 (di C_ε) per cui

$$\overline{\lim_{h=0}} \frac{\xi \delta_\varepsilon(x_0\, h)}{h} \geq \eta,$$

[1] Borel, *Un théorème sur les ensembles mesurables*, Comptes-rendus, déc. 1903; Lebesgue, *Sur une propriété des fonctions*, Comptes-rendus, déc. 1903, Vitali, *Una proprietà delle funzioni misurabili*, Rend. dell'Istituto Lombardo (2) 38, 1905, § 3, pag. 601.

dove η è un numero positivo arbitrariamente assegnato; sia μ la misura di $M_{\varepsilon\eta}$.

L'aggregato $M_{\varepsilon\eta}$ si può generare come segue:

Si consideri l'aggregato dei punti x_0 di C_ε per ciascuno dei quali avviene che, per qualche h tale che $\sigma \geq h \geq \tau > 0$, $\dfrac{\xi\delta_\varepsilon(x_0\,h)}{h} \geq \eta_\zeta\,(\eta_\zeta < \eta)$ e si chiami $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$; per ogni coppia assegnata di numeri τ, $\sigma\,(>0)$, $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$ è chiuso perchè se $\bar{x}_0$ è il limite d'una serie di punti x_0 appartenenti a $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$ e $\bar{h}$ è un limite di valori corrispondenti di h, sarà pure $\sigma \geq \bar{h} \geq \tau$; inoltre $\delta_\varepsilon(\bar{x}_0\,\bar{h})$ sarà il limite dei numeri $\delta_\varepsilon(x_0\,h)$ relativi a questi punti x_0 e a questi h, e quindi $\dfrac{\zeta\delta_\varepsilon(\bar{x}_0\,\bar{h})}{\bar{h}} \geq \eta_\zeta$. Sarà $M_{\varepsilon\eta} = \lim\limits_{\eta_\zeta=\eta} \lim\limits_{\sigma=0} \lim\limits_{\tau=0} (\lim M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta})$.

Se x_0 è un punto qualunque di $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$, si chiami h_0 il massimo valore di h per cui $\dfrac{\xi\delta_\varepsilon(x_0\,h)}{h} \geq \eta_\zeta$; il punto $x_0 + h_0$ non potrà appartenere a $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$, perchè in tale ipotesi si potrebbe determinare un $\chi > 0$ (anzi $\geq \tau$) tale che $\dfrac{\xi\delta_\varepsilon(x_0 + h_0\,,\,\chi)}{\chi} \geq \eta_\zeta$ e sarebbe quindi ancora $\dfrac{\xi\delta_\varepsilon(x_0\,,\,h_0+\chi)}{h_0+\chi} \geq \eta_\zeta$. A causa di ciò, e perchè $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$ è chiuso, ha un senso ben determinato il parlare del primo punto di $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$ seguente $x_0 + h_0$. Ciò posto, sia x_0' il primo punto (a sinistra) del segmento $a \ldots b$ appartenente a $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$, h_0' il corrispondente valore di h_0, x_0'' il primo punto di $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$ seguente $x_0' + h_0'$, h_0'' il valore corrispondente di h_0 e così via. L'aggregato $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\zeta}$ sarà tutto contenuto nell'aggregato numerabile di segmenti esterni l'uno all'altro $x_0^{(i)} \ldots x_0^{(i)} + h_0^{(i)}$, e se $\mu_{\tau\sigma\zeta}$ è la sua misura, $\mu_{\tau\sigma\zeta} \leq \sum\limits_i h_0^{(i)}$. Ma se $\delta_\varepsilon^{(i)}$ è la misura della parte di D_ε contenuta in $x_0^{(i)} \ldots x_0^{(i)} + h_0^{(i)}$, si ha, per ipotesi,

$$\frac{\xi\delta_\varepsilon^{(i)}}{h_0^{(i)}} \geq \eta_\zeta \quad , \quad h_0^{(i)} \leq \frac{\xi\delta_\varepsilon^{(i)}}{\eta_\zeta} \, ;$$

dunque infine

$$\mu_{\tau\sigma\zeta} \leq \sum_i \frac{\xi\delta_\varepsilon^{(i)}}{\eta_\zeta} = \frac{\xi}{\eta_\zeta} \sum_i \delta_\varepsilon^{(i)} \leq \frac{\xi}{\eta_\zeta}\, d_\varepsilon \leq \frac{\varepsilon}{\eta_\zeta}$$

ed anche

$$\mu = \lim_{\eta_\sigma=\eta} \lim_{\sigma=0} \lim_{\tau=0} \mu_{\tau\sigma\zeta} \leq \frac{\varepsilon}{\eta} \, .$$

Allo stesso modo si può ragionare quando, considerando $\displaystyle\int_{x_0(K\varepsilon)}^{x_0+h} |f(x)|\,dx$ come funzione di x_0 e di h, si determina l'aggregato $N_{\varepsilon\eta}$ dei punti di C_ε in cui

$$\overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0(K\varepsilon)}^{x_0+h} |f(x)|\,dx \geq \eta \, .$$

Chiamando ν la misura di tale aggregato, si otterrà quindi pure

$$\nu \leq \frac{\int_{K\varepsilon} |f(x)|\,dx}{\eta} \leq \frac{\varepsilon}{\eta}.$$

L'aggregato $C_\varepsilon - M_{\varepsilon\eta} - N_{\varepsilon\eta}$ avrà quindi misura

$$\geq c_\varepsilon - 2\frac{\varepsilon}{\eta} \geq b - a - \frac{\varepsilon}{\xi} - 2\frac{\varepsilon}{\eta} - \varepsilon.$$

Dopo ciò, si supponga che il punto x_0 appartenga a $C_\varepsilon - M_{\varepsilon\eta} - N_{\varepsilon\eta}$; sarà per esso

$$\overline{\lim_{h=0}} \left| \frac{1}{h} \int_{x_0(D\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\,dx \right| < \eta \quad , \quad \overline{\lim_{h=0}} \left| \frac{1}{h} \int_{x_0(K\varepsilon)}^{x_0+h} f(x)\,dx \right| \leq \overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0(K\varepsilon)}^{x_0+h} |f(x)|\,dx < \eta$$

e quindi, per la (1),

$$\begin{aligned} &\underline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0(C\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\,dx - 2\eta \leq \underline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\,dx \leq \\ &\leq \overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\,dx \leq \overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0(C\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\,dx + 2\eta. \end{aligned} \tag{2}$$

Ma, a causa della continuità di $f_\varepsilon(x)$ in C_ε, assegnato un θ arbitrario, si può determinare per ogni punto x_0 di C_ε un $h_\theta > 0$ tale che, per ogni $h \leq h_\theta$ e per ogni x di C_ε appartenente all'intervallo $x_0 \ldots x_0 + h$, sia $f_\varepsilon(x_0) - \theta \leq f_\varepsilon(x) \leq f_\varepsilon(x_0) + \theta$ e quindi

$$[f_\varepsilon(x_0) - \theta]\,\gamma_\varepsilon(x_0, h) \leq \int_{x_0(C\varepsilon)}^{x_0+h} f_\varepsilon(x)\,dx \leq [f_\varepsilon(x_0) + \theta]\,\gamma_\varepsilon(x_0, h).$$

La (2) dà quindi

$$\begin{aligned} &\left(\underline{\lim_{h=0}} \frac{\gamma_\varepsilon(x_0, h)}{h}\right)(f_\varepsilon(x_0) - \theta) - 2\eta \leq \underline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\,dx \leq \\ &\leq \overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\,dx \leq \left(\overline{\lim_{h=0}} \frac{\gamma_\varepsilon(x_0, h)}{h}\right)(f_\varepsilon(x) + \theta) + 2\eta. \end{aligned} \tag{3}$$

Per valutare i due limiti di $\frac{\gamma_\varepsilon}{h}$ si tenga presente la relazione

$$\gamma_\varepsilon + \delta_\varepsilon + \varkappa_\varepsilon = h;$$

si osservi inoltre che, dalla relazione

$$\overline{\lim_{h=0}} \frac{\xi \delta_\varepsilon}{h} < \eta \quad \text{segue} \quad \overline{\lim_{h=0}} \frac{\delta_\varepsilon}{h} < \frac{\eta}{\xi},$$

e poichè in K_ε è sempre $|f(x)| > \xi$, dalla

$$\overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0 (K\varepsilon)}^{x_0+h} |f(x)|\, dx < \eta \quad \text{segue} \quad \overline{\lim_{h=0}} \frac{\varkappa_\varepsilon}{h} < \frac{\eta}{\xi}.$$

Risulta

$$\overline{\lim_{h=0}} \frac{\gamma_\varepsilon}{h} = 1 \quad , \quad \underline{\lim_{h=0}} \frac{\gamma_\varepsilon}{h} \geq 1 - \overline{\lim_{h=0}} \frac{\delta_\varepsilon + \varkappa_\varepsilon}{h} > 1 - \frac{2\eta}{\xi}.$$

Dunque infine, osservando ancora che $f_\varepsilon(x_0) = f(x_0)$ e che θ si può assumere arbitrariamente piccolo, la (3) diviene

$$f(x_0) - \frac{2\eta}{\xi} f(x_0) - 2\eta \leq \underline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\, dx \leq \overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\, dx \leq f(x_0) + 2\eta$$

ovvero, poichè $|f(x_0)| \leq \xi$,

$$(4) \qquad f(x_0) - 4\eta \leq \underline{\lim}_{h=0} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\, dx \leq \overline{\lim_{h=0}} \frac{1}{h} \int_{x_0}^{x_0+h} f(x)\, dx \leq f(x) + 2\eta.$$

Si scelga ora $\eta = \sqrt{\varepsilon}$: facendo tendere ε a 0, i due membri estremi della disuguaglianza tendono al medesimo limite $f(x_0)$, onde potremo concludere che, *se il punto x_0 è tale che, per i valori di ε di una conveniente successione tendente a 0, esso è costantemente contenuto in $C_\varepsilon - M_{\varepsilon\eta} - N_{\varepsilon\eta}$, in tal punto x_0 la funzione $\Phi(x) = \int_a^x f(x)\, dx$ ha derivata a destra, e precisamente uguale a $f(x_0)$.*

Ma, per la scelta fatta di η, la misura di $C_\varepsilon - M_{\varepsilon\eta} - N_{\varepsilon\eta}$ è

$$\geq (b-a) - 2\sqrt{\varepsilon} - \frac{\varepsilon}{\xi} - \varepsilon$$

e quindi, tosto che ξ è sufficientemente grande ed ε sufficientemente piccolo,

$$\geq (b-a) - 3\sqrt{\varepsilon}.$$

Si consideri quindi una successione di numeri

$$\varepsilon_1\, \varepsilon_2 \ldots \quad (\lim_{i=\infty} \varepsilon_i = 0)$$

tale che la serie $\sum \sqrt{\varepsilon_i}$ sia convergente: la misura dell'aggregato comune a tutti i $C_{\varepsilon_j} - M_{\varepsilon_j \eta_j} - N_{\varepsilon_j \eta_j}$ per $j \geq i$ è $\geq (b-a) - 3 \sum_{j=i}^{j=\infty} \sqrt{\varepsilon_j}$ e tende

quindi a $b - a$ col tendere di i a ∞: *si può quindi assegnare nell'intervallo* $a \ldots b$ *un aggregato* E *di misura nulla tale che, tosto che* x_0 *non appartiene ad* E, *è soddisfatta la condizione precedentemente enunciata per cui si può affermare l'esistenza della derivata a destra di* $\Phi(x)$ *in* x_0 *e la sua uguaglianza a* $f(x)$. Tale aggregato E è il complementare di

$$\lim_{i=\infty} \prod_{j=i}^{j=\infty} (C_{\varepsilon_j n_j} - M_{\varepsilon_j n_j} - N_{\varepsilon_j n_j}) \,(1)$$

od anche l'aggregato, contenuto in questo, complementare di

$$\lim_{i=\infty} \sum_{j=i}^{j=\infty} (C_{\varepsilon_j} - M_{\varepsilon_j n_j} - N_{\varepsilon_j n_j}) \,.$$

Non altrimenti si ragionerà per le derivate a sinistra.

2. Veniamo ora a stabilire il teorema fondamentale del calcolo integrale per le funzioni a numeri derivati non limitati:

Se l'aggregato dei valori della funzione $f(x)$ *in un qualunque aggregato di punti di misura nulla contenuto in* $a \ldots b$ *ha misura nulla, e se ha misura nulla l'aggregato dei punti in cui qualcuna delle funzioni dei numeri derivati di* $f(x)$ *può divenire infinita,*

se inoltre esiste l'integrale del Lebesgue esteso all'intervallo $a \ldots b$ (2) *di una delle dette funzioni derivate* (per es. della funzione $\overline{u}(x)$ derivata superiore a destra),

la funzione $f(x)$ *differisce al più per una costante dall'integrale indefinito di tal funzione derivata.*

Si ponga infatti

$$\Phi(x) = \int_a^x \overline{u}(x)\, dx \,.$$

Le due funzioni $f(x)$, $\Phi(x)$ si comportano come le funzioni $F(x)$, $\Phi(x)$ del n. 3 della Nota precedente. Infatti dalla proposizione del n. 1, per quanto riguarda la $\Phi(x)$, dalle ipotesi presenti, per la $f(x)$, risulta evidente che sono soddisfatte tutte le ipotesi di quella proposizione se appena si astrae da quella relativa ai valori della differenza $F(x) - \Phi(x)$. Riguardo a questa si osservi che, a causa della proposizione del n. prec., l'aggregato dei punti in cui $\Phi(x)$ può avere una derivata infinita ha misura nulla e che l'aggregato dei valori di una funzione integrale qualunque nei punti di un aggre-

(1) Indicando con $\Pi \mathfrak{A}_i$ l'aggregato comune a tutti gli aggregati $\mathfrak{A}_i$ (prodotto logico di essi aggregati) e analogamente, in seguito, con $\Sigma \mathfrak{A}_i$ la somma degli aggregati medesimi.

(2) E quindi ad ogni intervallo contenuto in $a \ldots b$. Esistono funzioni derivate le quali non ammettono integrale del Lebesgue. Cfr. per un esempio: Lebesgue, Annali di matematica (3) 7, pag. 269-70.

gato di misura nulla ha misura nulla (1); siccome quindi, per le ipotesi fatte, nell'aggregato di misura nulla in cui le derivate di $f(x)$ o di $\Phi(x)$ possono essere infinite, ciascuna delle due funzioni assume un aggregato di valori di misura nulla, un aggregato di valori di misura nulla assumerà pure in detti punti la differenza $f(x) - \Phi(x)$ (2).

3. Notevole corollario di questa proposizione è il seguente:

Se di una delle quattro funzioni derivate della funzione $f(x)$ (per es. della funzione $\overline{u}(x)$ derivata superiore a destra) *esiste l'integrale del Lebesgue esteso all'intervallo* $a \ldots b$; *se inoltre le quattro funzioni dei numeri derivati della funzione* $f(x)$ *sono finite nell'intervallo* $a \ldots b$, o più generalmente *se l'aggregato dei punti di* $a \ldots b$ *in cui qualcuna delle funzioni dei numeri derivati di* $f(x)$ *può divenire infinita è riducibile, la funzione* $f(x)$ *differisce al più per una costante da* $\int_a^x \overline{u}(x)\,dx$ (3).

(1) È questa conseguenza immediata della definizione dell'integrale. Un aggregato di punti x di misura nulla si può racchiudere entro un aggregato S di segmenti di misura totale ε piccola a piacere: si spezzi l'integrale dei valori assoluti della funzione integrando in due parti: l'una relativa ai punti in cui la funzione integrando è in valore assoluto $> \xi$, l'altra relativa ai punti residui. La prima parte diviene piccola a piacere prendendo ξ sufficientemente grande; la seconda parte, considerata solo nei segmenti di S è $< \xi\varepsilon$ e quindi piccola a piacere per ε sufficientemente piccolo; dunque l'integrale dei valori assoluti, esteso a S è piccolo a piacere. Ora questo integrale è minore o uguale alla variazione totale dell'integrale dato nei segmenti di S, e quindi maggiore o uguale alla misura dei valori dell'integrale nei punti dell'aggregato considerato.

(2) Lo si vede facilmente osservando che l'aggregato dei valori considerati di $f(x)$ si può racchiudere in un aggregato numerabile di segmenti s_i di misura totale $< \varepsilon'$: si pensi allora numerato questo aggregato di segmenti e all'i-mo si faccia corrispondere un η_i tale che $\sum \eta_i < \varepsilon''$: si immagini ancora racchiuso l'aggregato dei valori considerati di $\Phi(x)$ in aggregati di segmenti di misure totali rispettivamente $< \eta_i$; i valori della differenza $f(x) - \Phi(x)$ per gli x considerati e per $f(x)$ in s_i, sono compresi fra i valori di $\lambda - \mu$ per λ in s_i e μ nel nominato aggregato di segmenti di misura $< \eta_i$. Si conclude facilmente che l'aggregato dei valori considerati per la differenza $f(x) - \Phi(x)$ ha misura $< \varepsilon' + \varepsilon''$.

(3) Per vero tosto che le funzioni dei numeri derivati sono finite, sono verificate le ipotesi del precedente enunciato; inquantochè, se l'aggregato dei valori della $f(x)$ in un aggregato $\mathfrak{A}$ di punti di misura nulla ha misura non nulla, esiste un aggregato di punti in cui almeno una derivata di $f(x)$ diviene infinita. Per provarlo basta ripetere un ragionamento analogo a quello del n. 1 della Nota precedente. Si racchiuda l'aggregato $\mathfrak{A}$ in un aggregato $S_{\varepsilon'}$ di segmenti di misura ε': se l'aggregato dei valori di $f(x)$ nei punti di $\mathfrak{A}$ ha misura $\geq v$, in uno almeno di questi segmenti è contenuto un segmento in cui il rapporto incrementale di $f(x)$ è $\geq \frac{v}{\varepsilon'}$, e dentro ad esso si può determinare similmente un segmento in cui il rapporto incrementale è $\geq \frac{v}{\varepsilon'\varepsilon''}$ e così via; scegliendo i numeri $\varepsilon', \varepsilon'' \ldots < 1$ (e si possono prendere piccoli a piacere), si ottiene una serie di se-

Però la considerazione simultanea delle quattro derivate porta in queste proposizioni una complicazione superiore al necessario. Sulla riduzione delle ipotesi alla considerazione d'una derivata sola, quella che si integra, ritornerò ancora una volta.

4. L'identità, a meno d'una costante, delle funzioni $f(x)$ e $\Phi(x)$ ci permette di applicare alla prima le proprietà dimostrate per la seconda nel n. 1. Si può quindi affermare che:

Se una funzione è tale che l'aggregato dei valori di essa in ogni aggregato di misura nulla abbia misura nulla, che l'aggregato dei punti in cui qualcuna delle sue funzioni derivate può essere infinita abbia misura nulla; tale infine che una qualunque di queste funzioni derivate ammetta l'integrale del Lebesgue esteso all'intervallo $a \ldots b$, tal funzione ha derivata determinata e finita in tutti i punti dell'intervallo $a \ldots b$, tolto al più un aggregato di punti di misura nulla.

Applicando questa osservazione alla proposizione del n. 3 della Nota precedente si vede che si possono in essa alterare alcun poco le ipotesi e dire che:

Si potrà affermare che due funzioni continue $F(x)$ *e* $\Phi(x)$ *non possono differire in un intervallo $a \ldots b$ che per una costante tosto che si sappia che le due funzioni hanno una coppia di derivate omonime uguali in tutti i punti dell'intervallo, fatta astrazione dai punti di un aggregato di misura nulla, e che inoltre le due funzioni hanno finite le derivate in tutti i punti dell'intervallo, tolti al più i punti di un aggregato di misura nulla, purchè ciascuna delle due funzioni o più generalmente la loro differenza assuma in ogni aggregato di punti di misura nulla un aggregato di valori di misura nulla.*

5. Terminerò questa Nota con alcune considerazioni sul problema delle funzioni primitive che hanno derivata determinata in tutti i punti. A queste funzioni si applicano intanto le proposizioni precedenti: *Ogni funzione avente derivata determinata e finita in tutti i punti dell'intervallo $a \ldots b$ ed integrabile in tale intervallo è uguale — a meno d'una costante — all'inte-*

---

gmenti contenuti ciascuno nel precedente e che ha per limite un punto in cui almeno una derivata è infinita.

È chiaro che: 1° l'aggregato $\mathfrak{A}$ non è numerabile, perchè sarebbe numerabile e quindi di misura nulla l'aggregato dei valori corrispondenti di $f(x)$; 2° l'aggregato $\mathfrak{A}$ è contenuto in ogni derivato dell'aggregato dei punti in cui una derivata è infinita, od almeno si possono da esso sopprimere senza danno i punti che non appartengono a questo derivato, perchè l'aggregato dei valori di $f(x)$ in essi ha misura nulla. Quindi se in un aggregato di punti di misura nulla l'aggregato dei valori della funzione ha misura non nulla, l'aggregato dei punti in cui una derivata di $f(x)$ è infinita non può essere riducibile.

grale indefinito della propria derivata (1). Quando poi la derivata della funzione possa divenire infinita, la proposizione resterà pur vera purchè l'aggregato dei valori della funzione in ogni aggregato di punti di misura nulla abbia misura nulla. Quando questa condizione non fosse soddisfatta, la proposizione non potrebbe sussistere perchè, come si osservò poc'anzi, una funzione integrale non può assumere un aggregato di valori di misura non nulla in un aggregato di punti di misura nulla. Cionondimeno si può dimostrare che il problema delle funzioni primitive è ancora perfettamente determinato: *se* cioè *una funzione ha derivata unica e determinata in tutti i punti d'un intervallo, la funzione medesima è determinata nell'intervallo, a meno d'una costante, dai valori della sua derivata in un aggregato di punti dell'intervallo, il cui aggregato complementare abbia misura nulla* (2).

6. Per mostrarlo osserveremo anzitutto che:

Se una funzione ha derivata unica e determinata in tutti i punti di un intervallo $a \ldots b$ e se tal derivata è nulla od infinita in tutti i punti che non appartengono ad un aggregato di misura nulla, la derivata medesima è nulla in tutto l'intervallo e la funzione si riduce quindi ad una costante.

Nelle presenti ipotesi esistono infatti in ogni segmento punti in cui la derivata è nulla o infinita; ma la derivata non può allora essere costantemente d'uno stesso segno (non nulla) in tutti i punti di un segmento, perchè una funzione monotona non può avere derivata infinita in tutti i punti di un aggregato di misura $\mu > o$ (3); e, per un noto teorema del sig. Dar-

(1) Quando la derivata è integrabile nel senso di Riemann-Cauchy, la proposizione è nota (cfr. Schoenflies, *Bericht. ü. Mengenlehre*, pag. 213).

(2) Questa proposizione può essere confrontata, almeno nei termini in cui è espressa, con altre note, per es. la seguente dovuta al Volterra (V. *Sui principi del calcolo integrale*, Giornale di Battaglini, 19, pag. 333) « Se la derivata di una funzione si conosce « in tutti i punti di un intervallo esclusi quelli appartenenti ad un gruppo di punti ed « ai suoi punti limiti, la condizione necessaria e sufficiente affinchè si possa determinare « la funzione primitiva (conoscendone il valore in un punto) è che il gruppo sia rinchiu- « dibile in intervalli arbitrariamente piccoli ». Qui si osservi però che il Volterra ammette implicitamente di ragionar sempre sopra funzioni finite; nella proposizione in questione la derivata medesima della funzione incognita deve supporsi finita. Una notevole divergenza si mostra inoltre fra la proposizione citata e quella del testo, in quanto la prima enuncia come condizione *necessaria* una che non è affatto rispettata nell'enunciato del testo. Di ciò deve ricercarsi la ragione nella condizione che il Volterra viene ad imporre all'aggregato eccezionale di essere chiuso ed in qualche dubbio che può nascere su ciò che le funzioni che si offrono come esempio, diverse fra loro ed aventi la stessa derivata fuori del gruppo eccezionale, possano non aver derivata nei punti di questo gruppo eccezionale. Invero, se si abbandona l'ipotesi che il gruppo eccezionale sia chiuso, si troverà che una proposizione in contraddizione coll'enunciata necessità, fu dimostrata dallo Scheeffer fin dal 1885 (Acta Mathematica, vol. 5, pag. 282).

(3) Altrimenti, scelto arbitrariamente un ε e un $\mu_1 < \mu$, prossimo quanto si vuole a μ, esisterebbe un χ tale che l'aggregato dei punti x in cui il rapporto incrementale della funzione nell'intervallo $x \ldots x+h$, per ogni $h \leq \chi$ è $\geq \frac{1}{\varepsilon}$ ha misura $> \mu_1$;

boux (1) in ogni segmento in cui la derivata abbia valori di segno contrario, esistono punti in cui la derivata è nulla: in ogni intervallo esistono dunque punti in cui la derivata è nulla.

Si aggiunga a questa osservazione il fatto che la derivata (supposta unica e determinata in ogni punto di $a \ldots b$) costituisce una funzione di 1ª classe del Baire e quindi rispetto ad ogni aggregato chiuso di valori della variabile possiede punti di continuità in ogni intervallo (2); segue che in ogni intervallo esisteranno segmenti in cui essa derivata resta piccola a piacere. In un tal segmento non esisteranno punti in cui la derivata sia infinita: quindi (pei n. 1, 2 della mia Nota precedente) la funzione sarà costante in esso e la derivata vi sarà ovunque nulla. Negli estremi di tal segmento la derivata sarà ancora nulla: infatti, per la già citata proposizione del sig. Darboux fra due punti in cui la derivata assuma valori diversi, ne esistono di quelli in cui la derivata assume valori intermedi; si conclude che non potrebbe la derivata esser $\neq 0$ negli estremi del segmento senza esser $\neq 0$ in qualche punto del segmento medesimo. L'aggregato dei punti in cui la derivata può esser $\neq 0$ deve dunque esser *contenuto* nell'aggregato non denso — perfetto — complementare a un aggregato di segmenti (e non può contenere gli estremi di questi segmenti). E si deve supporre che in questo aggregato esso sia denso, perchè ogni segmento in cui non esistano punti a derivata $\neq 0$ si può pensare previamente soppresso dall'aggregato. In ogni segmento contenente punti di questo aggregato perfetto, son pure contenuti punti in cui la derivata è nulla e che appartengono ad esso aggregato (gli estremi dei segmenti complementari); quindi, per la ricordata proprietà delle funzioni di 1ª classe, esisterà in esso un segmento contenente punti dell'aggregato medesimo ed in cui la derivata resta piccola quanto si vuole; e riapplicando la proposizione già ricordata (Nota precedente n. 1, 2) tale derivata sarà ancora nulla in tutti i punti del nominato aggregato perfetto, contenuti in tal segmento. Ora questa conclusione contraddice alla definizione di quell'aggregato. Ne segue la non esistenza dell'aggregato medesimo.

7. Segue dalla proposizione ora dimostrata che se due funzioni hanno derivata in tutti i punti dell'intervallo $a \ldots b$, e, se si astrae da un aggregato di misura nulla, vi hanno precisamente la stessa derivata, la loro diffe-

---

questo aggregato è chiuso, e ripetendo per esso un ragionamento analogo a quello fatto nel n. 1 per l'aggregato è chiuso $M_{\varepsilon\eta\tau\sigma\varsigma}$ e nel n. 1 della Nota precedente per l'aggregato B, si concluderebbe che si può determinare un aggregato di segmenti contenuto in $a \ldots b$ in cui l'incremento della funzione è $> \frac{\mu_1}{\varepsilon}$ e cioè grande a piacere.

(1) Cfr. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration* etc. pag. 89. Dini, *Fondamenti per una teoria delle funzioni di variabile reale*, n. 172.

(2) Baire, *Thèse, Sur les fonctions de variables réelles*, pag. 30 (Annali di Matematica, 1899).

renza — la quale in tutti i punti di $a \ldots b$ ha derivata, e precisamente derivata nulla o infinita, se si astrae dal nominato aggregato — deve ridursi ad una costante onde risulta la proposizione enunciata alla fine del n. 4.

Si può ancora rilevare che una funzione la quale abbia derivata in tutti i punti di un intervallo e precisamente derivata nulla nell'aggregato complementare di un aggregato di misura nulla, dovendo essere costante, non differirà dall'integrale della propria derivata; fatto notevole se si osserva che appunto per esemplificare i casi d'eccezione al teorema fondamentale del calcolo integrale furono immaginate le funzioni continue costanti a tratti, per cui l'integrale della derivata è nullo senza che sia costante la funzione [1]: tali funzioni non hanno derivata determinata in tutti i punti dell'intervallo e non possono quindi illuminare il problema nelle presenti ipotesi.

Matematica. — *Sulle trasformazioni che lasciano invariata la frequenza di insiemi lineari.* Nota di Ettore Bortolotti, presentata dal Corrispondente E. Cesàro.

Se si indica con r_n il numero degli elementi di una data classe C, che sono compresi fra i primi n della successione $u_1, u_2, \ldots u_n, \ldots$, *la probabilità, per un termine preso a caso fra i primi n di quella successione, di appartenere alla classe* C, *è espressa dal rapporto* $\frac{r_n}{n}$, ed *il limite, per* $n = \infty$, *di cotesto rapporto, rappresenta la frequenza degli elementi di classe* C, *nella successione* u_n.

I concetti di probabilità e di frequenza possono estendersi ad insiemi $[\xi]$, lineari non numerabili; intendendo per probabilità *dei punti* $[\xi]$ *nell'intervallo* $x \frown X$, *il rapporto della estensione esteriore della parte di* $[\xi]$ *contenuta in* $x \frown X$, *alla lunghezza* $X - x$; e per frequenza *dei punti* $[\xi]$ *in a* (*a punto a distanza finita*, od *a* punto dell'infinito), *il limite delle probabilità, che i punti* $[\xi]$ *hanno in intorni di a, i cui estremi si accostino indefinitamente ad a*.

La frequenza viene, in qualche modo, ad indicarci il grado di condensazione dei punti $[\xi]$ intorno ad a; e pare intuitivo l'ammettere, che se ai punti dell'intorno $x \frown X$, dove l'insieme $[\xi]$ è dato ed il punto a è contenuto, si fanno corrispondere quelli del segmento $y(x) \frown y(X)$, mediante una operazione $y = f(x)$, espressa da una funzione sempre crescente insieme con la sua derivata; nella corrispondenza biunivoca ordinata, continua, che così si stabilisce, la frequenza sia un elemento invariante.

[1] V. Harnack, Math. Ann. 24; Schoenflies, l. c. pag. 166 e seg.

Ho verificato invece, che questa invarianza non sempre si verifica; ma dipende dalle rapidità con cui la $y(x)$ tende ad $y(a)$, mentre x tende ad a.

Più precisamente: essa ha luogo per tutte le trasformazioni che si operano mediante funzioni $y(x)$, nelle quali la rapidità della tendenza al limite $y(a)$, non è superiore a quella che può essere rappresentata con potenze reali $(x-a)^m$, della differenza $x-a$; ma che, per funzioni le quali tendono al limite con rapidità maggiore di quelle esprimibili in cotesta forma, la frequenza non può dirsi invariante, se non si impongono speciali limitazioni circa la definizione degli insiemi $[\xi]$ considerati.

Questa Nota fa seguito alla Nota *Sopra una ricerca di limite* stampata in questi Rendiconti, e non ha la pretesa di trattare in modo esauriente l'argomento, difficile, e, credo, importante; ma di dare notizia dei risultamenti ottenuti e del metodo seguito per questi studî; non tentati, che io mi sappia, da altri, ed accennati appena in poche righe di una mia Nota precedente (1).

Uno sviluppo più completo dovrà trovarsi in una memoria, che fa parte di una serie di studî sulla *convergenza di algoritmi infiniti*, nel volume in corso di stampa degli Atti della Accademia di Scienze in Modena.

1. Indichiamo con $[\xi]$ un insieme di numeri reali comunque definiti, e con $S(x, X)$, la estensione esteriore della parte di questo insieme contenuta nel segmento $x\,\overline{\ }X$.

2. *Frequenza dell'insieme* $[\xi]$ *nel punto dell'infinito*, è il limite (quando esiste)

$$(1)\qquad \begin{cases} \lim\limits_{x=\infty} \dfrac{S(x, X)}{X-x} \\ x \text{ finito, costante.} \end{cases}$$

3. *Frequenza dell'insieme* $[\xi]$ *nel punto* a a distanza finita, è il limite (quando esiste)

$$(2)\qquad \begin{cases} \lim\limits_{\substack{x=a \\ x=a}} \dfrac{S(x, X)}{X-x}, \\ X-x>0\ ,\ x\leq a\leq X. \end{cases}$$

4. Per $x=a$, si ha *la frequenza a destra*, per $X=a$, *la frequenza a sinistra di* a.

(1) Cfr. questi Rendiconti, vol. XI, 2° sem., 1902, fasc. 2°: *Contributo alla teoria degli insiemi.*

5. Sia x_n una successione soddisfacente le condizioni [1]

$$x_0 = x \qquad x_n - x_{n-1} > 0\,,$$

$$(3) \qquad \lim_{n=\infty} x_n = a\,, \qquad \begin{cases} \lim_{n=\infty} \dfrac{x_n - x_{n-1}}{a - x_{n-1}} = 0 \quad (a \text{ finito}); \\ \lim_{n=\infty} \dfrac{x_n - x_{n-1}}{x_{n-1} - x} = 0 \quad (a = \infty); \end{cases}$$

la frequenza a sinistra nel punto a a distanza finita si potrà calcolare cercando il limite

$$(4) \qquad \lim_{n=\infty} \frac{S(x_n\,,\,a)}{a - x_n} = \lim_{n=\infty} \frac{S(x_n\,,\,x_{n+1}) + S(x_{n+1}\,,\,x_{n+2}) + \cdots}{(x_{n+1} - x_n) + (x_{n+2} - x_{n+1}) + \cdots}\,,$$

e quella nel punto dell'infinito, cercando il limite

$$(5) \qquad \lim_{n=\infty} \frac{S(x_0\,,\,x_n)}{x_n - x_0} = \lim_{n=\infty} \frac{S(x_0\,,\,x_1) + S(x_1\,,\,x_2) + \cdots + S(x_{n-1}\,,\,x_n)}{(x_1 - x_0) + (x_2 - x_1) + \cdots + (x_n - x_{n-1})}\,.$$

6. Se noi ora supponiamo che la variabile

$$\beta_n = a - x_n\,,$$

abbia ordine finito di infinitesimo; osservando che

$$\Delta\beta_n = x_{n-1} - x_n\,,$$

ed applicando il teorema 2° (v. anche l'enunciato del teor. 3°) della mia Nota: *Sopra una ricerca di limite*, avremo dalla formola (4), che *se esiste il limite*

$$(6) \qquad \lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \left\{ \frac{S(x_0\,,\,x_1)}{x_1 - x_0} + \frac{S(x_1\,,\,x_2)}{x_2 - x_1} + \cdots + \frac{S(x_{n-1}\,,\,x_n)}{x_n - x_{n-1}} \right\},$$

questo ci dà la frequenza dell'insieme dato nel punto a [2].

7. Similmente, se la variabile

$$B_n = x_n - x_0$$

è infinita di ordine finito, dalla (5) si deduce che, *quando esiste il limite*

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \left\{ \frac{S(x_0\,,\,x_1)}{x_1 - x_0} + \frac{S(x_1\,,\,x_2)}{x_2 - x_1} + \cdots + \frac{S(x_{n-1}\,,\,x_n)}{x_n - x_{n-1}} \right\},$$

[1] La condizione $\frac{\Delta\varphi_n}{\varphi_n} = 0$, che noi richiediamo per la successione $\varphi_n = a - x_n$ (per a, finito, $\varphi_n = x_n$, per a infinito), è soddisfatta da tutte le variabili monotone φ_n, che decrescono meno rapidamente di $e^{-\varepsilon n}$, o che crescono meno rapidamente di $e^{\varepsilon n}$ (cfr. Bortolotti, *Sul limite del quoziente di due funzioni*, Ann. di Mat. t. VIII, serie III, pag. 273 e seguenti.

[2] Intendiamo *la frequenza a sinistra*, altrettanto può dirsi per *la frequenza a destra*; per *punti a distanza finita noi ci limiteremo, in seguito, a considerare la frequenza a sinistra.*

questo ci dà l'espressione della frequenza del dato insieme, nel punto dell'infinito. Se la variabile $B_n = x_n - x_0$, *è infinita del primo ordine il limite* (6) *esiste sempre in tutti i casi in cui esiste il limite* (5), *cioè in cui è determinata la frequenza che l'insieme dato ha nel punto dell'infinito* (1).

8. Riassumendo si ha il teorema:

Se la successione sempre crescente x_n *tende al punto a* (all'infinito) *e le differenze* $a - x_n\,(x_n - x_0)$, *sono per* $n = \infty$, *infinitesime* (*infinite*) *di ordine finito, la frequenza dell'insieme* $[\xi]$ *nel punto a è espressa dal limite* (*se esiste*) *per* $n = \infty$ *della media delle probabilità, che i punti* $[\xi]$, *hanno, rispettivamente, negli intervalli* $x_0\,\overline{\ }x_1$, $x_1\,\overline{\ }x_2$, ... $x_{n-1}\,\overline{\ }x_n$, *determinati dai punti della successione* x_n.

Questo limite sicuramente esiste, se l'insieme dato ha, nel punto $x_n = \infty$, *frequenza determinata, e se la successione* $x_n - x_0$ *è infinita del primo ordine per* $n = \infty$.

9. Sia $\varphi(x)$ la *indicatrice di frequenza* (2) dei punti $[\xi]$.

La estensione esteriore della parte di $[\xi]$ contenuta nel segmento $x\,\overline{\ }X$, sarà data dall'integrale definito:

$$S(x, X) = \int_x^X \varphi(x)\,dx. \tag{7}$$

10. Se, mediante la funzione continua, derivabile, sempre crescente o sempre decrescente $y(x)$, si fanno corrispondere ai punti del segmento $x\,\overline{\ }X$, quelli del segmento $y(x)\,\overline{\ }y(X)$; all'insieme $[\xi]$ corrisponderà un insieme $[\eta]$, la cui estensione esteriore sarà parimenti espressa dalla formola

$$\begin{cases} \mathcal{S}(y(x), y(X)) = \int_y^Y \Phi(y)\,dy, \\ y = y(x) \quad Y = y(X); \\ \Phi(y) \text{ indicatrice di frequenza dell'insieme} \\ [\eta = y(\xi)]; \end{cases} \tag{8}$$

o dall'altra equivalente:

$$\mathcal{S}(y, Y) = \int_x^X \varphi(x) \cdot y'(x)\,dx; \tag{9}$$

e se supponiamo la y' continua nel tratto $x\,\overline{\ }X$, avremo la relazione

$$\begin{cases} \mathcal{S}(y, Y) = y'(x + \theta(X - x))\,S(x, X) \\ 0 < \theta < 1. \end{cases} \tag{10}$$

(1) Cfr. la Nota: *Sopra una ricerca di limite,* al teorema 1°.

(2) Si prenda cioè $\varphi[\xi] = 1$, $\varphi(x) = 0$, per $x \neq \xi$. Cfr. Cesàro, *Sull'uso della integrazione in alcune questioni di Aritmetica.* Rendiconti Circ. Mat. di Palermo t. I, pag. 293 e seguenti.

11. Teorema. *Sia $y(x)$ una funzione reale della variabile reale x, infinita di ordine finito per $x = \infty$, monotona, insieme con la sua derivata $y'(x)$, in tutti i punti a distanza finita di un determinato intorno $x_0 \frown \infty$ dell'infinito; la quale trasformi biunivocamente i punti del raggio $x_0 \frown \infty$, in quelli del raggio $y_0 \frown \infty$.*

Ad ogni insieme $[\xi]$, di punti x, con frequenza determinata nel punto dell'infinito, corrisponde un insieme $[\eta = y(\xi)]$, di eguale frequenza.

Preso ad arbitrio il numero positivo h, si costruisca la successione

$$x_n = x_0 + nh . \tag{11}$$

Ponendo

$$y_n = y(x_n) , \tag{12}$$

dalla formola (10) ricaviamo

$$\frac{\mathcal{S}(y_{n-1} , y_n)}{h \cdot y'(x_{n-1} + \theta_{n-1} h)} = \frac{\mathrm{S}(x_{n-1} , x_n)}{h} = \frac{\mathrm{S}(x_{n-1} , x_n)}{x_n - x_{n-1}} ,$$

e, per la applicazione del teorema sui limiti già ricordato [1],

$$\lim_{n=\infty} \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathcal{S}(y_{i-1} , y_i)}{\sum_{i=1}^{n} h \cdot y'(x_{i-1} + \theta_{i-1} h)} = \lim_{n=\infty} \frac{\mathcal{S}(y_0 , y_n)}{\sum_{1}^{n} h \cdot y'(x_{i-1} + \theta_{i-1} h)} =$$

$$= \lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \frac{\mathrm{S}(x_{i-1} , x_i)}{x_i - x_{i-1}} .$$

Ma il secondo membro rappresenta la frequenza dell'insieme $[\xi]$ nel punto dell'infinito; indicando tale frequenza con ω, avremo dunque:

$$\omega = \lim_{n=\infty} \frac{\mathcal{S}(y_0 , y_n)}{\sum_{1}^{n} h y'(x_{i-1} + \theta_{i-1} h)} .$$

D'altro canto si ha

$$\sum_{1}^{n} h y'(x_{i+1} + \theta_{i-1} h) = y(x_n) - y(x_0) + \vartheta(y'(x_{n+1}) - y'(x_0))$$

$$-h < \vartheta < h ;$$

ricordando che

$$\lim_{n=\infty} \frac{y'(x)}{y(x)} = 0 ,$$

[1] Questa applicazione è lecita perchè $\sum_{1}^{n} y'(x_n)$ è infinita di ordine finito; vediamo infatti, che si comporta assintoticamente come $y(x_n)$, ed essendo x_n infinito del primo ordine, $y(x_n)$ ha, rispetto alla n, lo stesso ordine che $y(x)$ ha per $x = \infty$.

abbiamo dunque:

$$\omega = \lim_{n=\infty} \frac{\mathcal{S}(y_0 , y_n)}{y_n - y_0} ;$$

e ciò, per quanto si è detto al n. 6, e per le ipotesi poste sulla crescenza della y, mostra appunto che *la frequenza dell'insieme* $[\eta = y(\xi)]$ *nel punto* $y = \infty$ *è determinata ed eguale ad* ω.

12. Volendo esaminare la possibilità di estendere il risultamento trovato a funzioni $y(x)$, crescenti più rapidamente di qualunque potenza reale x^a di x, (come sarebbero $x^{lg\, x}$, e^x, $x^x \cdots$); osservo anzitutto che, preso un numero positivo k arbitrario, la successione

$$y_n = y_0 + n\, k$$

corrisponde ad una successione x_n, determinata dalla relazione

$$y_n = y(x_n),$$

la quale cresce tanto più lentamente, quanto più rapida è la crescenza della $y(x)$.

Essendo y_n infinita del primo ordine, rispetto ad n, avremo la frequenza dell' insieme $[\eta = y(\xi)]$, cercando il limite

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathcal{S}(y_{i-1} , y_i)}{y_i - y_{i-1}} ,$$

ma, per la (10),

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathcal{S}(y_{i-1} , y_i)}{y_i - y_{i-1}} = \lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{S}(x_{i-1} , x_i)\, y'(x_{i-1} + \theta_{i-1}\, \Delta x_i)}{y_i - y_{i-1}} =$$

$$= \lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{S}(x_{i-1} , x_i)}{x'(y_{i-1} + \theta k)\, (y_i - y_{i-1})} .$$

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathcal{S}(y_{i-1} , y_i)}{y_i - y_{i-1}} = \lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{S}(x_{i-1} , x_i)}{x_i - x_{i-1}} . \tag{11}$$

Se questo limite esiste, si ha:

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{S}(x_{i-1} , x_i)}{x_i - x_{i-1}} = \lim_{n=\infty} \frac{\mathrm{S}(x_0 , x_n)}{x_n - x_0} ;$$

perchè siamo in uno dei casi in cui il teorema sui limiti, più volte citato è valido; precisamente in quello noto da lungo tempo, di variabili $b_n = x_n - x_{n-1}$ positive infinitesime, e di variabili $\mathrm{B}_n = x_n - x_0$ infinite, per $n = \infty$.

Se dunque l'insieme $[\eta = y(\xi)]$ ha frequenza determinata nel punto dell'infinito, l'insieme dato $[\xi]$ ha la stessa frequenza; onde potremo dire, che *per effetto della trasformazione*

$$y = y(x) ,$$

quando la $y(x)$ *abbia, per* $x = \infty$, ordine *di infinito superiore a quello di qualunque potenza reale* x^a *della* x, *un insieme di data frequenza si trasforma in un insieme di eguale frequenza, o che non ha frequenza determinata, per* $y = \infty$.

13. Un esempio di insieme $[\xi]$ a frequenza nulla, cui, per la trasformazione $y = e^x$ corrisponde un insieme a frequenza non infinitesima, ci è dato dai punti contenuti nei segmenti

$$\begin{cases} a^{-1}\, a + \dfrac{a}{\lg a}\,,\ a^{2-1}\, a^2 + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^2, \ldots, a^{n-1}\, a^n + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^n, \ldots, \\ a > e\,. \end{cases}$$

Subito si verifica, infatti, che il massimo limite del rapporto $\dfrac{S(x)}{x}$, è quello verso cui tende la successione

$$\frac{S\left(0\,,\, a^n + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^n\right)}{a^n + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^n} = \frac{\dfrac{a}{\lg a} + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^2 + \cdots + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^n}{a^n + \left(\dfrac{a}{\lg a}\right)^n}\,,$$

e che questo è *zero*.

La corrispondente successione

$$\frac{S\left(1\,,\, e^{a^n + \left(\frac{a}{\lg a}\right)^n}\right)}{e^{a^n + \left(\frac{a}{\lg a}\right)^n} - 1} = \frac{\left(e^{a + \frac{a}{\lg a}} - e^a\right) + \cdots + \left(e^{a^n + \left(\frac{a}{\lg a}\right)^n} - e^{a^n}\right)}{e^{a^n + \left(\frac{a}{\lg a}\right)^n} - 1}\,,$$

ha tutti i suoi termini maggiori di quelli della successione

$$\frac{e^{a^n + \left(\frac{a}{\lg a}\right)^n} - e^{a^n}}{e^{a^n + \left(\frac{a}{\lg a}\right)^n}} = 1 - \frac{1}{e^{\left(\frac{a}{\lg a}\right)^n}}\,,$$

la quale tende al limite 1.

14. Un esempio di insiemi $[\xi]$ pei quali il limite (11) sicuramente esiste, qualunque sia la rapidità di crescenza della y, l'abbiamo quando *si ammetta la possibilità di far corrispondere ad ogni numero dato positivo* ε, *un numero* x_ε *tale, che*

$$x > x_\varepsilon \quad , \quad \frac{S(x_\varepsilon\,,\, x)}{x - x_\varepsilon} < \varepsilon\,,$$

Si ha allora:

$$\begin{cases} \lim_{n=\infty} \dfrac{S(x_{i-1}, x_i)}{x_i - x_{i-1}} = \lim_{n=\infty} \dfrac{1}{n} \sum \dfrac{S(x_{i-1}, x_i)}{x_i - x_{i-1}} = \lim_{n=\infty} \dfrac{S(x_0, \omega_n)}{x_n - x_0} = 0, \\ \text{ed anche (formule (11)),} \\ \lim_{n=\infty} \dfrac{\mathcal{S}(y_0\, y_n)}{y_n - y_0} = 0, \end{cases}$$

cioè, *l'insieme dato ed il suo trasformato hanno frequenza infinitesima.*

Questo caso è particolarmente interessante per lo studio della convergenza.

15. Esistono teoremi analoghi per la frequenza in punti a distanza finita, e per operazioni che fanno corrispondere il punto dell'infinito a punti a distanza finita, o reciprocamente; le cui dimostrazioni, fondate sugli stessi principî di quelle superiormente esposte, si troveranno in una Memoria che presto sarà stampata negli Atti della R. Accademia di Scienze di Modena.

Fisica. — *Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti continue, interrotte ed alternate e di onde hertziane* (1). Nota del prof. Riccardo Arnò, presentata dal Socio G. Colombo.

In correlazione ai miei precedenti lavori sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti continue, interrotte ed alternate e di onde hertziane (2), ho stabilito una nuova ricerca sperimentale con lo scopo precipuo di studiare gli effetti di una corrente alternata di data intensità e frequenza sul ciclo di isteresi di un cilindro di acciaio sospeso in campi magnetici rotanti della stessa intensità, ma di frequenza diversa (3).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrotecnica del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano (Istituzione Carlo Erba).

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1° sem., 1904, pag. 272; Atti dell'Associazione elettrotecnica italiana (Comunicazione fatta alla sezione di Milano nella seduta del 25 maggio 1904); Rendiconti del R. Istituto Lombardo di scienze e lettere, 1905, serie 2, vol. XXXVIII, pag. 142; Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1° sem., 1905, pag. 278; Rendiconti del R. Istituto Lombardo di scienze e lettere, 1905, serie 2, vol. XXXVIII, pag. 438; Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1° sem., 1905, pag. 368; Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1° sem., 1905, pag. 512; Atti dell'Associazione elettrotecnica italiana (Comunicazione fatta l'11 ottobre 1905 all'Assemblea Generale di Firenze); Società italiana di Fisica (Comunicazione fatta alla Riunione annuale del 1906 in Roma).

(3) Osservo che, per tenere conto della variazione della resistenza induttiva delle spirali induttrici destinate ad essere percorse dalle correnti alternate di frequenza diversa

Nella mia ultima Nota presentata a questa R. Accademia (Rendiconti, 1° sem., 1905, pag. 512) ho succintamente riepilogati in undici paragrafi i risultati principali delle precedenti mie ricerche; e quivi in appresso sono esposti i nuovi fatti da me ultimamente constatati:

12°. Gli effetti di una data corrente alternata sul ciclo di isteresi dell'acciaio sono diversi a seconda della frequenza del campo Ferraris in cui si trova sospeso il cilindro di materiale magnetico;

13°. Col variare della frequenza del campo magnetico rotante, e mantenendo inalterate tutte le altre condizioni in cui si sperimenta, si può avere diminuzione od aumento di isteresi: e la variazione della frequenza del campo Ferraris ha come conseguenza la variazione dell'aumento o della diminuzione di isteresi;

14°. Può accadere che, per una corrente alternata di data intensità e frequenza, e per una data intensità del campo rotante, esista un valore della frequenza del campo stesso per cui non si abbia nè aumento, nè diminuzione di isteresi nel materiale magnetico sperimentato.

Fisica. — *Sopra un nuovo sistema di telegrafia senza filo.* Nota di Alessandro Artom, presentata dal Corrispondente G. Grassi.

Nella Nota del 15 marzo 1903 ho riferito le idee generali su cui si fonda il sistema di radiotelegrafia da me ideato e nella successiva Nota del 5 febbraio 1905 ho reso conto dei risultati ottenuti nelle esperienze eseguite col concorso della R. Marina italiana nelle stazioni radiotelegrafiche di Spezia, di Monte Mario (Roma), di Anzio, di Ponza e dell' Isola della Maddalena.

Quegli esperimenti hanno chiaramente provato che col mio sistema si ottiene l'importantissimo risultato di poter rendere le segnalazioni assai intense in una determinata direzione, riducendo e praticamente annullando le segnalazioni nelle direzioni non necessarie. Tali effetti di dirigibilità delle onde elettriche furono per i miei apparati nettamente constatati a distanze di oltre 300 chilometri dalla stazione trasmettente e questi decisivi risultati non erano prima d'allora da alcuno stati ottenuti.

Fino dai primi mesi del 1903 ho pure ideato l'apparato ricevente che, più tardi, nel 1905 ho modificato.

---

producenti i vari campi Ferraris su cui ho sperimentato, in ogni singolo esperimento venivano opportunamente modificate le resistenze ohmiche addizionali inserite nei circuiti delle spirali induttrici medesime: per modo che in ogni caso le impedenze dei detti circuiti avessero a risultare assolutamente invariate.

Questo apparato ricevente presenta a sua volta molti vantaggi pratici fra i quali ricorderò quello di ricevere solamente le segnalazioni che provengono da apparati situati in un determinato settore, e l'altro di eliminare gli effetti dannosi prodotti sugli apparati ricevitori dalla elettricità atmosferica.

Scopo della presente Nota si è di descrivere alcune delle disposizioni da me adoperate nelle esperienze eseguite colla R. Marina italiana e che furono iniziate nel febbraio 1903.

Apparato trasmettente. — La forma e disposizione degli aerei trasmettitori è rappresentata nella fig. 1.

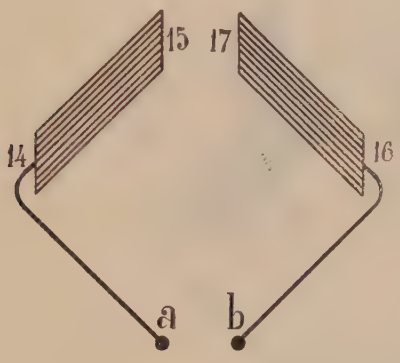


Fig. 1.

Fig. 2.

Ciascun aereo è costituito, come mostra la fig. 2, da un certo numero di conduttori paralleli e giacenti in un piano.

I due aerei così formati sono inclinati fra di loro e rispetto alla terra: l'angolo che i due aerei formano fra loro è preferibilmente in relazione colla differenza di fase fra le oscillazioni elettriche da cui sono percorsi gli aerei.

La forma degli aerei, la posizione relativa e la situazione rispetto alla superficie della terra, sono condizioni di capitale importanza per lo studio della questione che mi sono proposto. Esperimenti eseguiti fino dal 1899 mi avevano convinto della importanza delle accennate condizioni: essa risulta chiara quando si consideri che il campo elettromagnetico prodotto da una sola antenna verticale è simmetrico rispetto ad esso. Per contrario il campo elettromagnetico generato da una o da più antenne diversamente disposte rispetto alla superficie terrestre, risulta dissimmetrico rispetto alla stazione trasmettente. Così fra le diverse disposizioni che ho ideato ricorderò i risultati ottenuti nel novembre 1903 colla forma di aerei indicata nella fig. 1.

L'apparato trasmettitore era situato a Monte Mario (Roma) l'apparato ricevitore ad Anzio (km. 55).

Quando gli aerei trasmettitori presentavano il piano della figura rivolto verso Anzio, la ricezione era forte e chiara.

Quando gli aerei presentavano il loro fianco alla stazione di Anzio, cioè erano rivolti verso la Sardegna, la ricezione ad Anzio cessava completamente.

L'egregio comandante della stazione radiotelegrafica di Monte Mario, cav. Vittorio Pullino, mi informava che anche alimentando gli apparati trasmettitori con energia doppia di quella prima impiegata, la ricezione era ancora negativa ad Anzio.

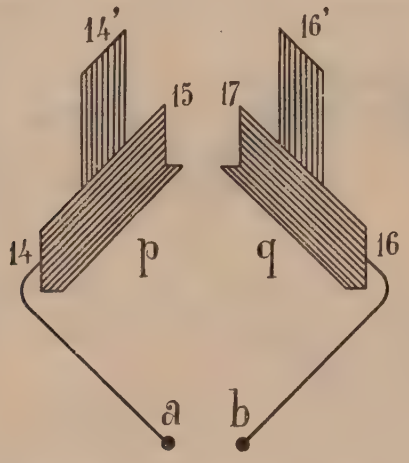


Fig. 3.

La radiazione elettromagnetica lanciata dagli aerei trasmettitori si estendeva però da due parti essenzialmente, cioè tanto dalla parte rivolta verso la stazione ricevente, quanto dalla parte opposta.

Per ovviare a tale fatto ho lungamente ripetuto l'esperimento seguente:

Ho aggiunto agli aerei descritti, gli aerei ausiliarî 14′ e 16′ e li ho distesi quasi orizzontalmente nella direzione della stazione ricevente come mostra la fig. 3 (1).

Constatai questo fatto che ho lungamente ripetuto nelle prove eseguite tra la stazione di Monte Mario e le riceventi di Maddalena (frontale) e di Ponza (laterale): quando gli aerei supplementari erano tirati verso la stazione ricevente di Maddalena, la ricezione avveniva.

Facendo ruotare di un certo numero di gradi nella direzione opposta gli aerei supplementari, la ricezione all'isola della Maddalena cessava completamente.

(1) Attestato di privativa degli Stati Uniti, Germania, ecc., maggio 1904.

I circuiti che mi servirono per la produzione delle due oscillazioni differenti di fase sono i seguenti:

Il primo, fig. 4, comprende un circuito di oscillazione principale 1, 2, 1, 8, M, N, da cui si diramano due circuiti derivati, l'uno contenente in prevalenza resistenza ohmica e selfinduzione, l'altro contenente capacità.

I due trasformatori 43 e 44 servono per inviare alle antenne le due oscillazioni differenti di fase.

Un altro circuito oscillatore che mi si dimostrò molto adatto nella pratica, è quello indicato nella fig. 5.

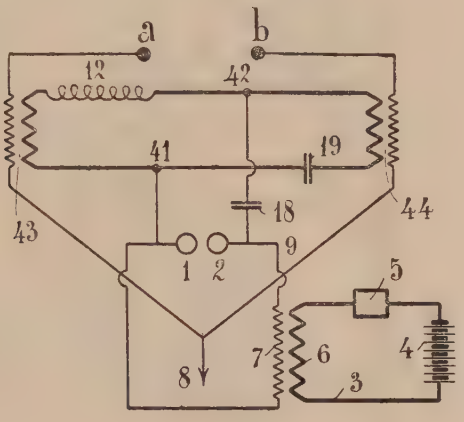


Fig. 4.

In un circuito di oscillazione principale 1 — 2 — 20 — 21 — 22 — 23 sono inserite convenienti capacità ed i due avvolgimenti primarî dei trasformatori di oscillazione.

In un secondo circuito indotto dal primo, 25, 26, 27, 28 viene generata la seconda oscillazione, e gli elementi elettrici sono in esso così modificati, da poter ottenere la voluta differenza di fase colla oscillazione generata nel circuito induttore.

Questi due circuiti, come l'esperimento ha provato, possono essere messi in risonanza fra di loro, dopo pochi tentativi, e sono quindi praticamente capaci di fare in modo che l'apparato trasmettitore possieda un periodo di oscillazione e quindi una lunghezza d'onda ben definita. Risulta poi dai principî fondamentali dell'elettrotecnica che quando i due circuiti, induttore ed indotto, sono in risonanza, i due circuiti risultano percorsi da oscillazioni prossimamente uguali e presentanti una differenza di fase assai prossima ad un quarto di periodo.

Apparato ricevitore (1). — Gli aerei ricevitori sono della stessa forma descritta per l'apparato trasmettente, e fra le varie disposizioni ideate per il circuito del ricevitore, ricorderò la seguente, disegnata nella fig. 6.

Le estremità inferiori degli aerei *a* e *b* sono riunite a due avvolgimenti 43 e 44, così disposti rispetto ad un terzo circuito indotto 40, da produrre sopra di esso flussi magnetici uguali e contrarî quando i due aerei sono sede di correnti di uguale ampiezza e di uguale fase.

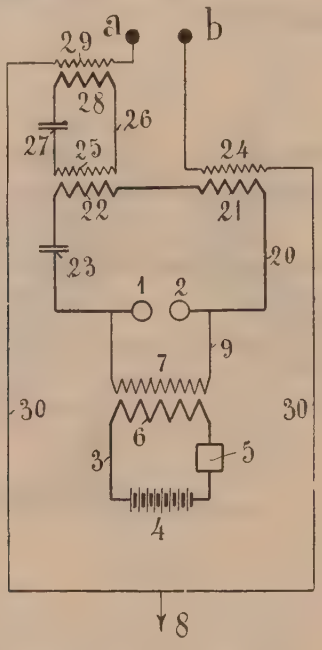


Fig. 5.

Le estremità 118 e 119 del circuito indotto, sono a loro volta riunite all'apparato ricevitore di onde elettromagnetiche, e nella figura sono schematicamente indicati con 63 il coherer, con 64 il relais e 65 la macchina Morse.

Sperimentando coll'apparato descritto, ho constatato diversi importanti fatti fra cui espongo i seguenti.

Anzitutto i nocivi effetti prodotti sopra gli apparati dalla elettricità atmosferica, che spesso sono causa di sospensione del servizio, sono colla descritta disposizione completamente annullati.

Infatti le cariche elettriche che sui due aerei sono indotte dalla elettricità atmosferica sono identiche, essendo identici o potendo essere resi identici gli elementi elettrici del sistema.

(1) Attestato di privativa 14 aprile 1905.

I due flussi magnetici hanno quindi sul circuito indotto effetti eguali e contrarî e perciò il ricevitore non le avverte.

Concorrono poi ad ottenere il completo risultato, la posizione relativa degli aerei fra loro, come mostra la fig. 6, le cui estremità superiori sono

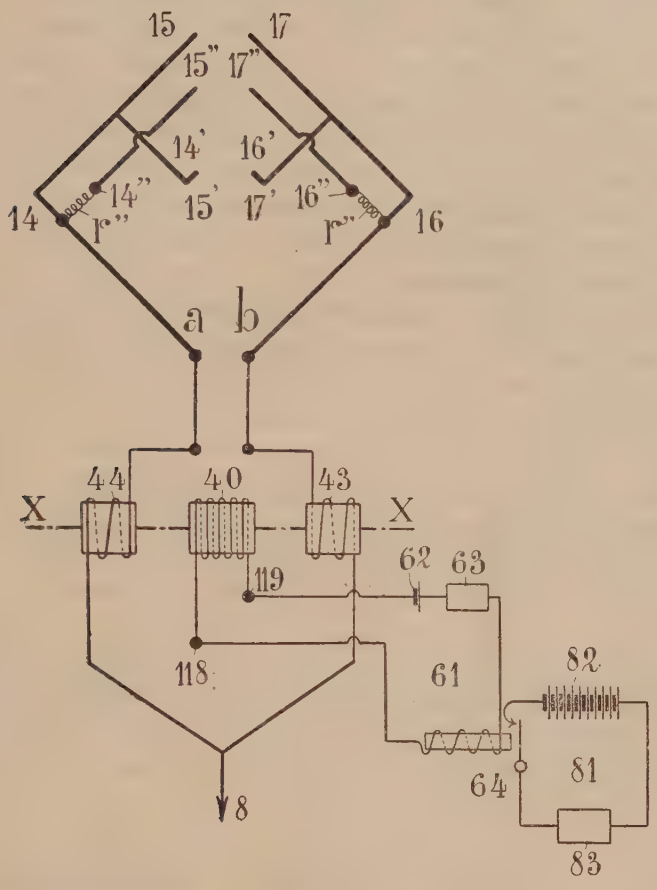


Fig. 6.

vicinissime e la proprietà da me preveduta e constatata, cioè che la ricezione per questi miei apparati si effettua egualmente bene, quando si sopprima la comunicazione colla terra.

Un altro vantaggio notevolissimo fra gli altri che ho potuto constatare colla disposizione della fig. 6, si è che per l'apparato ricevitore esiste un piano per cui la ricezione è massima: la ricezione cessa completamente quando si sposta l'apparecchio di un numero di gradi che può essere a piacimento ridotto ad un minimo di pochissimi gradi.

Le posizioni rispettive del trasmettitore e del ricevitore, ho constatato, fra le altre ragioni, dipendere dalle condizioni in cui si opera alla trasmissione e dalla natura ed estensione dello spazio interposto fra gli apparati.

È ovvio che questa proprietà permette di ricevere le segnalazioni contemporaneamente ed indipendentemente da un grande numero di stazioni trasmettitrici collocate in posizioni diverse rispetto alla ricevitrice.

Le disposizioni descritte in questa Nota risolvono quindi le più grandi difficoltà che finora si opponevano allo sviluppo pratico della radiotelegrafia, ed assicurano il funzionamento regolare ed indipendente di molte stazioni radiotelegrafiche anche vicine. Questi progressi furono da me constatati nelle esperienze eseguite presso la R. Marina italiana e S. E. il Ministro della Marina, ammiraglio Mirabello per dimostrare l'alto suo compiacimento, ne dava nello scorso anno pubblica comunicazione alla Camera dei Deputati nella seduta del 16 giugno 1905 (1).

In altra Nota riferirò ulteriori ricerche, e compio intanto al gradito dovere di porgere espressioni di viva riconoscenza al prof. Guido Grassi per i suoi benevoli consigli.

Fisica. — *Dispositivo per lo studio dell' Isteresi magnetica sotto l'azione di campi magnetici oscillanti.* Nota di F. Piola, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Fisica. — *Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti.* Nota di A. Pochettino e G. C. Trabacchi, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Fisica. — *Sull' effetto fotoelettrico nell' Antracene.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Fisica. — *Ricerche sperimentali sulla resistenza dei solenoidi alle correnti d'alta frequenza.* Nota del Corrispondente A. Battelli.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

(1) Atti Parlamentari CXXI.

Chimica. — *Sulla formazione e scomposizione del nucleo indolico per mezzo dell'azione catalitica del nickel* (1). Nota di O. Carrasco e M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

L'idrogenazione del pirrolo in presenza del nickel suddiviso conduce, come ebbe a rilevare uno di noi (2), oltre che alla formazione della pirrolidina, ad un prodotto basico, della formula $C_8 H_{15} N$ che corrisponderebbe per la composizione sua ad un indolo completamente idrogenato. Per questa ragione e per assodare la costituzione di questa base, fummo condotti a tentare la idrogenazione diretta dell'indolo in presenza del nickel. Senonchè i risultati ottenuti, che ora qui esporremo, furono diversi da quelli attesi; ma non per questo ci sembrano privi d'interesse.

L'indolo è notoriamente una sostanza di difficile preparazione benchè esso si formi in numerose reazioni. Fra i tanti metodi che furono proposti per ottenerlo, quello che ancora era più conveniente consisteva nella trasformazione del metilchetolo in acido α-indolcarbonico per fusione con potassa; quest'ultimo acido distillato con calce sodata dà l'indolo (3). Preparammo in tal modo dopo molti stenti alcuni grammi di indolo.

Ciò posto procedemmo alla idrogenazione; dopo aver fuso l'indolo in due navicelle di porcellana, le disponemmo all'interno di un tubo di vetro che conteneva pure il nickel ridotto e pel quale passava una corrente di idrogeno. La temperatura veniva mantenuta intorno a 200°; in tali condizioni l'indolo volatilizzava lentamente e veniva portato sul nickel insieme all'idrogeno. All'uscita del tubo condensammo con un refrigerante i prodotti della riduzione; ottenemmo così un liquido basico che secondo le nostre previsioni doveva essere un indolo completamente o almeno parzialmente idrogenato (indolina) (4).

Da questo prodotto basico preparammo facilmente un picrato che fondeva, scomponendosi, a 212°-215° e che all'analisi diede i seguenti risultati:

Calcolato per $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH\text{-}C_7 H_9 N$		Trovato
C %	46,40	46,53
H %	3,60	3,70
N %	16,70	16,87

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) M. Padoa, Questi Rendiconti, 1° sem., 1906, pag. 219.

(3) Ciamician e Zatti, Ber. XXII, pag. 1976.

(4) Plancher e Ravenna, Questi Rendiconti, 1° sem., 1905, pag. 632.

L'analisi conduce dunque per la base ottenuta alla formula $C_7 H_9 N$; e però dimostra che il prodotto di idrogenazione dell'indolo contiene un atomo di carbonio in meno dell'indolo stesso. Questo ci fece pensare che fosse avvenuta l'apertura del nucleo azotato, con successivo distacco di un atomo di carbonio, eliminatosi sotto forma di metano; tale processo poteva avvenire in due modi

e cioè avrebbe potuto formarsi la o-toluidina o la metilanilina; il primo caso era senza dubbio il più probabile poichè notoriamente è più facile il distacco di un metile legato all'azoto di quello legato direttamente al carbonio; infatti il picrato di questa base, da noi preparato, fonde come quello del prodotto di idrogenaziene dell'indolo e mescolato con questo non ne abbassa il punto di fusione: ciò che dimostra l'identità delle due sostanze.

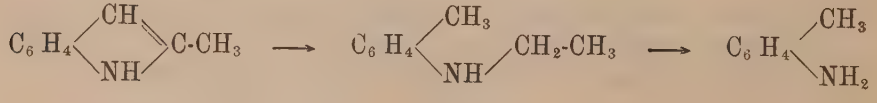
Inoltre la base ottenuta dall'indolo presenta tutte le proprietà caratteristiche della o-toluidina: con una soluzione acquosa di ipoclorito di calcio dà una colorazione bruna, assai differente da quella bleu data dall'anilina col medesimo reattivo; con acido cromico ed acido solforico dà una colorazione bleu che passa al rosso violetto, aggiungendo acqua.

Per ragioni che saranno chiarite in seguito, noi pensiamo che l'azione idrogenante del nickel sull'indolo si svolga in questo modo: che dapprima si rompa il doppio legame del nucleo azotato con formazione transitoria di monometil-o-toluidina

e che subito dopo questa sostanza, perdendo il metile legato all'azoto, passi alla o-toluidina da noi effettivamente riscontrata.

Questo modo di considerare la reazione è confermato dal fatto che, assoggettando il metilchetolo al medesimo trattamento a cui venne sottoposto l'indolo, si ottiene pure o-toluidina. Ciò venne dimostrato dall'identità del picrato della base proveniente dal metilchetolo col picrato della o-toluidina; ritenemmo superflua una nuova analisi.

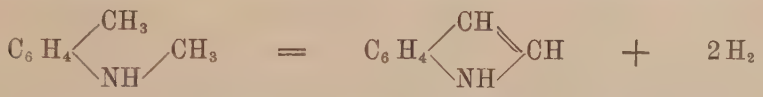
Secondo quanto abbiamo detto pel caso dell'indolo, il metilchetolo si trasformerà nel seguente modo:



Non possiamo addurre alcuna ragione per ritenere che all'apertura del nucleo indolico preceda la formazione di indolina, per addizione di due soli atomi di idrogeno, ma non possiamo però escluderlo in modo assoluto.

Ciò posto per rendere ragione delle altre esperienze che ora anderemo esponendo, dobbiamo richiamare una delle proprietà caratteristiche del nickel come catalizzatore: a temperature basse fino ai 200°-250° circa, esso agisce in presenza di idrogeno, in generale come idrogenante; a temperature più elevate tende al contrario ad eliminare idrogeno anche in presenza dell'idrogeno stesso, provocando reazioni inverse a quelle che avvengono a bassa temperatura; tipico in proposito è il caso del benzolo che si idrogena in presenza del nickel a 180°, passando a cicloesano; mentre il cicloesano fatto passare sul nickel a 270° circa perde idrogeno e ridà benzolo (1).

Questa circostanza ci ha fatto sperare di effettuare la reazione inversa a quella da noi precedentemente descritta e cioè di passare dalla monometil-o-toluidina all'indolo, eliminando dalla prima due molecole di idrogeno



Vogliamo qui ricordare che da alcune aniline sostituite si ottennero già piccole quantità d'indolo (2) facendole passare entro canne roventi e queste, come tutte le altre reazioni pirogeniche, vanno nel senso della eliminazione di idrogeno. Tuttavia, per quanto ci consta, la monometil-o-toluidina non venne sottoposta a tentativi di quel genere; mentre a noi, come è facile comprendere, interessava appunto di verificare una simile condensazione con questa sostanza.

A tale scopo adoperammo della monometil-o-toluidina proveniente dalla Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.

Facciamo notare, innanzi tutto, che questa toluidina, come le indoline, ossidata col metodo di Tafel (3), in tubetto d'assaggio, tende già a condensarsi e dà nettamente la colorazione dell'indolo col fuscello di abete, sebbene il rendimento in questa reazione sia estremamente piccolo. Per condensarla a mezzo del nickel suddiviso operammo nel seguente modo.

Il liquido si faceva gocciolare lentamente entro una canna di vetro contenente il nickel ridotto riscaldato da 300° a 330° circa. I prodotti condensati all'uscita del tubo presentavano immediatamente una intensa colorazione col fuscello d'abete e l'odore indolico caratteristico, indizio certo che la formazione dell'indolo aveva luogo; il liquido ottenuto era limpido e pressochè incoloro e quasi esente di nitrili: dopo aver neutralizzata la parte basica

(1) Sabatier e Senderens, *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation* ecc. pag. 45.
(2) A. Bayer u. H. Caro, Ber., vol. X, pagg. 692 e 1262.
(3) Kann u. Tafel, Ber., vol. XXVII, pag. 826.

con lieve eccesso di acido cloridrico, lo distillammo in corrente di vapore; il distillato fu estratto con etere e l'estratto etereo, seccato con potassa fusa, fu concentrato a bagno maria e poi nel vuoto.

Il residuo etereo ripreso con benzolo secco, fu trattato con lieve eccesso di acido picrico in sostanza: ottenemmo così il picrato rosso caratteristico che cristallizzammo più volte dal benzolo. Questo picrato può cristallizzarsi anche assai bene dall'alcool assoluto.

Per identificare il prodotto, non poteva servirci il punto di fusione che in questo caso non è netto; ne eseguimmo adunque senz'altro l'analisi dopo averlo tenuto in stufa a vuoto a 40° per alcune ore e poi nel vuoto pneumatico con acido solforico e ritagli di paraffina, e ciò per togliere le ultime traccie di benzolo che il picrato stesso trattiene ostinatamente.

L'analisi diede i numeri seguenti:

Calcolato per $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_8H_7N$		Trovato
C %	48,53	48,77
H %	2,91	3,22

La composizione corrisponde dunque a quella dell'indolo; e che la sostanza da noi ottenuta sia realmente tale, venne posto fuor di dubbio da tutte le reazioni particolari che l'indolo fornisce.

Il rendimento di questa reazione, calcolato per indolo dal picrato puro, è del 6 % circa.

Il fatto che dalla metil-o-toluidina si formi indolo non esclude che si abbiano pure altri prodotti; e così poteva supporsi che, eliminandosi una sola molecola di idrogeno, potesse formarsi, almeno in piccole quantità, della indolina. Facemmo dunque una selezione sistematica dei prodotti basici, liberati dall'indolo, a mezzo dell'acido nitroso, ma non ottenemmo che piccolissime quantità di nitroso-derivato che scomposto con acido cloridrico e stagno fornì una base unica che fu identificata facilmente per monometil-o-toluidina rimasta inalterata. Quasi la totalità del prodotto basico, dopo l'azione dell'acido nitroso e successivo riscaldamento, si convertì in o-cresolo. Ciò significa che fra le sostanze basiche ottenute vi era gran quantità di o-toluidina e però che una parte notevole della monometil-o-toluidina impiegata venne dal nickel smetilata. Rimane così esclusa la formazione di indolina.

Si conclude adunque che la monometil-o-toluidina passando sul nickel ridotto, a 300 gradi viene in parte trasformata in indolo, in parte smetilata per dare o-toluidina ed in piccolissima quantità rimane inalterata.

Riassumendo noi vogliamo porre in rilievo principalmente i seguenti fatti:

1° Che il nucleo indolico, ridotto sul nickel a 200°, si apre per dare come prodotto finale o-toluidina; che inversamente la monometil-o-toluidina

a 300° in presenza del nickel si condensa per dare indolo; si realizza così con questa sostanza una reazione invertibile.

2° Che l'azione catalitica del nickel si manifesta, oltre che nel modo sopra detto, sulla monometil-o-toluidina e probabilmente su altri corpi metilati all'azoto, nel senso di provocare la smetilazione.

Su tale argomento ci proponiamo di fare ulteriori ricerche.

Chimica. — *Azione dello zolfo sulle soluzioni dei sali metallici* (1). Nota preliminare di A. Manuelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Da qualche tempo sto studiando l'azione dello zolfo sui sali metallici in soluzione acquosa e le ricerche fatte finora dimostrano come esso agisca da riducente.

Ho condotto le mie esperienze in questo modo: la soluzione del sale metallico viene chiusa in tubo con dello zolfo, dopo di avere scacciato l'aria con anidride carbonica, e riscaldata in stufa fra 150° e 180°.

Sperimentai sul cloruro rameico in soluzione acida per acido cloridrico. Che nella soluzione così ottenuta sia contenuto accanto al sale rameico del sale rameoso si può vedere benissimo, poichè precipitando con potassa e sciogliendo l'idrato rameico con bicarbonato potassico, si ottiene in seno al liquido azzurro un precipitato rosso di ossido rameoso.

Osservai pure che il bicromato potassico in soluzione messo a reagire in tubo chiuso con zolfo si riduce a sesquiossido di cromo. In entrambi i casi nella soluzione si ha formazione abbondante di acido solforico.

Devo rendere noti questi fatti, quantunque le mie esperienze siano ancora qualitative ed incomplete, perchè recentemente K. Brückner, studiando l'azione dello zolfo sui solfati di diversi metalli (2) e sul cromato e bicromato potassico (3), ha osservato che lo zolfo agisce come riducente.

Il mio lavoro ha un indirizzo diverso da quello del sig. K. Brückner, poichè le condizioni di esperienza sono assai differenti; Brückner opera per fusione, mentre io opero in soluzione acquosa.

Mi riserbo di continuare l'argomento sperimentando su soluzioni di altri sali quali quelli di F_e, M_n, M_o, W e di vedere l'andamento della reazione. Inoltre ho intenzione di studiare l'azione del selenio sui detti sali metallici.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Monatshefte für Chemie, *27*, 199, 1906.

(3) Monatshefte für Chemie, *27*, 49, 1906.

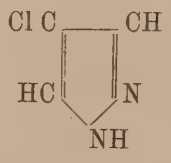
Chimica. — *Azione del cloruro di solforile sul pirazolo* [1]. Nota di G. Mazzara e A. Borgo, presentata dal Socio E. Paternò.

Facendo seguito alle nostre precedenti ricerche intorno all'azione del cloruro di solforile sui derivati eterociclici di natura imidica, abbiamo creduto opportuno di estendere detta azione al pirazol, il quale, potendosi considerare come pirrolo avente invece di un gruppo metinico un atomo di azoto, dovrebbe al pari di esso pirrolo dare origine ad un derivato clorurato di sostituzione.

Non abbiamo ancora abbandonato questo campo di ricerche, non tanto per aggiungere nuovi derivati al numero considerevole di quelli già esistenti, o per preparare con nuovi metodi quelli già noti, ma principalmente per illustrare in un modo più esauriente l'analogia di comportamento di questi derivati eterociclici imidati di fronte al predetto cloruro di solforile, ed anche per dimostrare una volta di più la bontà di tale metodo di clorurazione, col quale abbiamo ottenuto dei risultati quasi quantitativi, pel fatto che operando in soluzione di etere perfettamente secco si evita la dissociazione dell'acido cloridrico che si forma nel processo di clorurazione, togliendo così la causa principale della resinificazione della maggior parte del prodotto.

Le esperienze che sono oggetto di questa Comunicazione, vengono a confermare le nostre previsioni, avendoci condotti alla preparazione di un cloropirazolo mediante il cloruro di solforile.

Fra i diversi cloropirazoli previsti dalla teoria non si conosce che il 4-cloropirazolo



ottenuto da Knorr [2] sia facendo agire direttamente l'acqua di cloro, o clorurando col gas cloro l'acido pirazol-3-5-dicarbonico, e decomponendolo in seguito alla temperatura di 285-286°.

Il cloropirazol, che noi possiamo descrivere, per le sue proprietà fisiche ed anche per la sua genesi, sembra identico a quello preparato da Knorr, per quanto il punto di fusione da noi trovato in 77°, sia superiore di circa

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio dell'Istituto di Chimica di Parma.

[2] Knorr, Berichte, 28. 715.

sei gradi di quello dato da Knorr. Il fatto però che quest'ultimo sperimentatore si è riservato di dare in avvenire i risultati analitici e la descrizione più dettagliata delle proprietà del prodotto in discorso, ci induce a ritenere che tale differenza debba attribuirsi ad impurezze del prodotto preparato da lui.

Parte sperimentale.

Preparazione del pirazol. — Coloro che in passato hanno dovuto preparare quantità rilevanti di pirazolo, conoscono di certo le difficoltà del metodo più generalmente seguito, cioè a dire quello di Buchner (1), il quale si fonda sulla decomposizione dell'etere etilico dell'acido pirazolbicarbonico per azione del calore.

Di questo metodo si può senz'altro constatare la soverchia lunghezza, dovuta alla necessità di preparare gli eteri etilici degli acidi diazoacetico e acetilendicarbonico. Non parliamo poi delle non poche difficoltà che si oppongono alla completa purificazione di quest'ultimo, che si forma contemporaneamente a piccola quantità di acido fumarico. Noi quindi richiamiamo l'attenzione dei ricercatori sopra il metodo di Pechmann (2), fondato sull'azione dell'acetilene sopra il diazometano, in soluzione eterea. L'autore, preoccupandosi principalmente del comportamento del diazometano, non ha messo in sufficiente rilievo l'importanza pratica di questo metodo di preparazione sintetica del pirazolo.

Noi l'abbiamo seguito dopo di avere provate le difficoltà di cui è irto il metodo di Buchner.

Seguendo i consigli di Pechmann, abbiamo fatto agire l'acetilene sotto una pressione maggiore, ricorrendo, all'uopo, a un lungo tubo che abbiamo adattato all'apparecchio di Kipp, ove si trovava il carburo di calcio.

Con tale modificazione il gas che si sviluppava agiva sulla soluzione eterea di diazometano sotto la pressione di una colonna d'acqua alta oltre un metro. Non abbiamo poi creduto opportuno, nonostante l'impiego di una maggiore pressione, di abbreviare la durata dell'operazione.

In questo modo, partendo da cc. 64 di nitrosometiluretano, che vennero trattati a porzioni di 8 cc. per volta, si ebbero gr. 15 di pirazolo puro.

Una delle ragioni di tale notevole rendimento consiste nel fatto di avere noi distillato il prodotto della reazione, sottoponendo poi nuovamente all'opera prolungata dell'acetilene il distillato, contenente in soluzione l'eccesso di diazometano. Malgrado questo nuovo trattamento non siamo riusciti a fissare in-

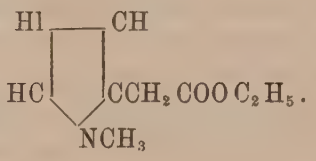
(1) Berichte 22. 842; Curtius, Journal für praktische Chemie, 37. 157, 38. 401; Bayer, Berichte, 18. 677, 2169;

(2) Berichte, 31. 2950.

teramente il diazometano; però il rendimento da noi ottenuto in questo modo fu di circa l'85 %, in luogo del 50 trovato da Pechmann.

Il processo sintetico di Pechmann oltre ai vantaggi pratici che abbiamo già posti in evidenza, vale a chiarire il comportamento del diazometano di fronte al pirazolo. Per il fatto stesso che quest'ultimo si forma in presenza di un eccesso di diazometano, risulta evidente l'impossibilità di sostituire tanto l'idrogeno imidico, quanto quello metinico con radicale metilico, per opera dello stesso diazometano.

Questa indifferenza, per quanto fosse prevedibile nel primo caso della eterificazione del pirazolo, non lo era invece nel secondo, cioè in quello della sostituzione dell'idrogeno metinico; dappoichè l'etere dell'acido diazoacetico, che si comporta come il diazometano, agisce, sebbene a 120°, sul pirrol e sull' N- metilpirrol dando luogo all'etere etilico dell'acido N- metilpirril-acetico (1).



Analogamente per l'azione del diazometano sul pirazolo si avrebbe dovuto ottenere un metilpirazol $CH_3 C_3 H_2 NNH$.

Noi abbiamo sperimentato l'azione del diazometano sul pirrolo, a pressione normale e alle temperature di 0° e di 60°, ottenendo in entrambi i casi risultati negativi.

Ora se tanto col pirazolo quanto col pirrolo si osserva l'impossibilità di ottenere prodotti di eterificazione operando però alla pressione e temperatura ordinaria, noi possiamo ritenere che ciò sia un carattere differenziale fra le predette sostanze di natura fenolica aromatica ed i fenoli propriamente detti, i quali, come è noto, sono eterificati da diazometano; tale diversità di comportamento è probabilmente dovuta alla natura basica dei predetti composti imidici.

Azione di una molecola di cloruro di solforile sul pirazol.

Sopra gr. 10 di pirazol, sciolti in gr. 100 di etere solforico, perfettamente assoluto, si fecero sgocciolare lentamente, mediante imbuto a chiavetta, gr. 24 di cloruro di solforile distillato di recente. La soluzione eterea di pirazol durante la clorurazione venne mantenuta a 0 gradi.

Mano a mano che il cloruro di solforile cadeva nel liquido si notava che questo diveniva lattiginoso, precipitando al fondo del pallone in una

(1) Piccinini, R. Acc. Linc. [5], 8, I, 314.

massa amorfa giallastra, mentre lentamente andavano formandosi sulle pareti dei cristalli aghiformi, incolori.

Terminata la clorurazione, il prodotto venne abbandonato a sè stesso per qualche tempo, poscia sottoposto alla distillazione a bagno-maria.

Già durante la distillazione notammo che lo sviluppo di acido cloridrico non era quale si doveva prevedere, mentre era abbondante quello dell'anidride solforosa. Questo fatto, e più ancora l'insolubilità del prodotto in etere, ci indussero fin da principio a ritenere che si fosse formato il cloridrato di cloropirazol, e che cioè la clorurazione avesse seguìto un corso analogo a quello osservato da Buchner e Fritsch (1) quando fecero agire l'acqua di bromo sopra una soluzione di pirazol, ottenendo il bromidrato di bromopirazol, invece della base bromurata libera.

Infatti il residuo della distillazione perdeva quantità rilevanti di acido cloridrico, rese visibili dall'umidità dell'aria. L'abbiamo poi addizionato con acqua, e mentre abbiamo osservata la progressiva scomparizione del residuo solido, abbiamo visto d'altra parte formarsi al fondo del pallone una massa oleosa, che dopo qualche tempo divenne solida. Il tutto, messo in un imbuto a rubinetto, venne per ben due volte estratto con etere.

La soluzione eterea distillata a bagno-maria lasciò un residuo solido, che dopo esser stato spremuto tra carta assorbente per separarlo da un po' di sostanza oleosa che l'accompagna, fu purificato cristallizzandolo un paio di volte dall'etere di petrolio bollente. Si ottennero così dei magnifici cristalli incolori in forma di pagliette, il cui punto di fusione, invece di essere 69°-71°, come trovò Knorr, è di 77°.

Per identificare perfettamente il prodotto ottenuto avremmo voluto determinare il suo punto di ebullizione, ma la scarsezza del prodotto avrebbe tolto ogni attendibilità a tale determinazione.

Del resto è evidente che nel caso attuale l'acqua di cloro ed il cloruro di solforile rappresentano due metodi analoghi di clorurazione, e quindi abbiamo diritto di supporre che diano luogo agli stessi derivati.

Ad ogni modo un'altra considerazione sufficientemente fondata ci fa ritenere che la bassezza del punto di fusione trovato da Knorr sia dovuto ad impurità.

È noto che l'entrata di un atomo di cloro al posto dell'idrogeno metinico, nel metilchetolo, nello scatolo e nell'indolo, innalza il punto di fusione del composto; e questo innalzamento è di 17 gradi per lo scatolo, e di oltre 40 gradi per l'indolo e per il metilchetolo: sarebbe quindi per lo meno strano che nel caso di un composto appartenente alla stessa serie, si trovasse un punto di fusione del cloroderivato coincidente con quello della base da cui deriva. Del resto, un esempio ancora più convincente di ciò ci viene offerto

(1) Annalen, 272-273.

da un derivato dello stesso pirazolo; infatti, mentre il fenilpirazolo fonde a 11°,5, il suo derivato clorurato fonde a 75°.

Il cloropirazolo ha odore caratteristico aromatico.

Dalle quantità sopra indicate di pirazolo abbiamo ottenuti circa 8 grammi di cloropirazol puro.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,4498 di cloropirazolo diedero gr. 0,6295 di cloruro d'argento, che in rapporti centesimali dà:

Cloro = 34,62.

La teoria per un composto della formola C_3H_2ClNNH richiede su cento parti:

Cloro = 34,63.

Il chiarissimo prof. C. Viola, che gentilmente si è offerto di misurare i cristalli di cloropirazolo, ci ha comunicato quanto segue:

« Le costanti cristallografice del 4-cloropirazolo sono le seguenti:

« Sistema cristallino trimetrico, simmetria trimetrico sfenoidale.

$$a : b : c \quad 0{,}8026 : 1 : 0{,}8284.$$

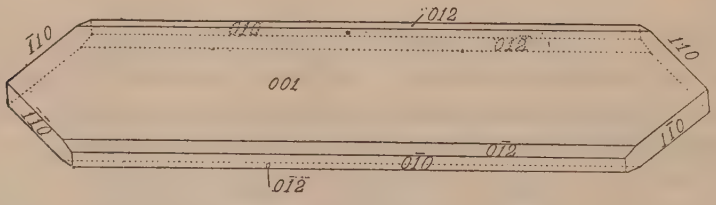
« Sfaldatura perfetta ‖ (010).
« Sfaldatura meno perfetta ‖ (100).
« Sfaldatura distinta ‖ (001).
« Piano degli assi ottici ‖ (100);

« Direzioni principali ottiche:

« α ‖ [100]
« β ‖ [010]
« γ ‖ [001]

« Angolo degli assi ottici acuto nell'aria $2E = +100°$, $\varrho = v$.

« I cristalli del cloropirazolo ottenuti dall'etere di petrolio sono bianchi « trasparenti di lucentezza adamantina a madraperlacea, di forma allungata « a forma di lancia. Ho assunto la zona [010] in questa direzione di allun- « gamento, e la faccia dominante (001).



« Le faccie sviluppate nella zona [100] sono {001}, {010} e {012}.

« Le faccie {010} non danno riflessi distinti. Si hanno riflessi deboli ma « distinti dalle faccie {012}.

« L'angolo (012) : (001) varia da 22° a 23°. Ho dedotto da sei misure « l'angolo

$$(012) : (001) = 22°30'.$$

« Oltre questi riflessi ve ne sono altri nella stessa zona, i quali col « riflesso prodotto dalla faccia (001) danno un angolo che sta intorno a 60°.

« Ciò significa che per l'armonia della zona converrà ritenere le faccie « dei primi riflessi come quelli appartenenti al prisma {012} e quelli dei « secondi appartenenti al prisma {021}, il quale apparisce di rado e « incompleto. Infatti si ha (001) : (021) = 58°,53'

« Con ciò l'angolo fondamentale calcolato è:

$$(011) : (0\bar{1}1) = 79°,16'\tfrac{1}{2}.$$

« Solamente i piccoli cristalli microscopici hanno terminazione }110{.

« I cristalli grandicelli hanno terminazione lanceolata e non servono per « le misure della zona [001].

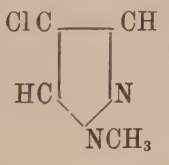
» All'incontro l'angolo fondamentale (110) : (1$\bar{1}$0) dei cristalli microsco- « pici risulta molto bene colle misure microscopiche. Infatti essendo i cri- « stallini appoggiati colla faccia (001) sul portaoggetti, ne risulta che l'an- « golo (100) : (110) varia da 39° a 38°, 30'. Io dedussi l'angolo da otto misure:

$$(110) : (1\bar{1}0) = 38°, 45' \times 2 = 77°. 30'.$$

« La sfaldatura è perfetta secondo (010); infatti i cristalli compressi fra « portaoggetti si sfaldano facilmente secondo questa direzione. La sfaldatura « (100) è visibile nettamente al microscopio. I cristalli si sfaldano pure se- condo (001).

« Non è stato possibile determinare tutti e tre gli indici principali di « rifrazione. L'indice medio risulta da questo, che i cristalli immersi nell'olio « di cassia perdono i loro rilievi. Ritengo quindi che l'indice β sia vicino a « quello dell'olio di cassia = 1,65. Le faccie (001) sono colme di figure di « corrosione naturali con contorni paralleli allo spigolo [100] e allo spigolo « (110) . (001). Questa asimmetria delte figure di corrosione sulla faccia (001) « può provare che la simmetria del cloropirazolo è trimetrica-sfenoidale ».

1- Metil- 4 - cloropirazol.



Per la preparazione di questa base abbiamo creduto conveniente di seguire il processo impiegato nell'eterificazione dei derivati del pirrolo, del metil- chetolo, ecc, ecc., processo che del resto è generalmente seguito.

A tale scopo gr. 4 di cloropirazolo, sciolti in alcool metilico, vennero trattati con gr. 2,5 di potassa anch'essi sciolti in alcool metilico, e con un leggiero eccesso di ioduro di metile. Il tutto fu scaldato per qualche tempo a bagno-maria, ed osservammo come indizio sicuro di avvenuta reazione la separazione di molti cristalli di ioduro potassico.

Il prodotto della reazione venne abbandonato a sè stesso per oltre 12 ore, indi liberato per distillazione a bagno-maria della maggior parte dell'alcool. Il residuo fu diluito con acqua, ed estratto parecchie volte con etere. Distillando l'estratto etereo si ottenne come residuo, un liquido oleoso giallo, che venne purificato per distillazione.

Esso distillò quasi completamente alla temperatura di 167° e alla pressione di 756 ^{mm} sotto forma di un liquido giallo, che per prolungata azione della luce diventò rossastro.

Ha odore penetrante ed irritante, raffreddato a circa 10° sotto zero si mantenne liquido.

È degno di nota il fatto che l'ingresso di un radicale metilico in luogo dell'idrogeno imidico ha prodotto nel 4-cloropirazol un abbassamento del punto di ebullizione di circa 60 gradi, abbassamento che corrisponde con grande approssimazione a quello dovuto all'ingresso di un uguale radicale nella molecola del pirazol.

Il seguente specchietto illustra con maggiore evidenza tale relazione.

Pirazol P. e. 186°-188°	N-metilpirazol P. e. 126°-127°
4-Cloropirazol P. e. 220° (corr)	N-metil-4-cloropirazol P. e. 167° (756)^{mm}

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,3936 di sostanza diedero gr. 0,4894 di AgCl che equivalgono su 100 parti a

Cloro = 30,75.

La teoria per la formola $C_3H_2ClNNCH_3$ richiede su 100 parti:

Cloro = 30,47.

Ci ripromettiamo prossimamente di riferire sopra i derivati di questa nuova base.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra il tellurio ed il selenio* (1). Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Corrispondente R. Nasini.

Le ricerche che vengono riportate in questa Nota si riferiscono ai tellurati e seleniati. La possibile constatazione di una relazione di isomorfismo fra essi avrebbe un valore decisivo per la questione trattata, in quanto che l'isomorfia verrebbe stabilita sulla forma limite e tipica del gruppo sesto del sistema periodico.

Gli studi finora eseguiti sui tellurati e seleniati non hanno condotto ad alcun risultato positivo (2). Ma nel riprendere in esame i lavori compiuti dagli altri sperimentatori, la mia attenzione è stata attratta specialmente sulle ricerche dei signori Norris e Kingman (3) riferentisi al tellurato e seleniato acido di rubidio.

Un ostacolo alla formazione di miscele isomorfe fra seleniati e tellurati dipende dal contenuto diverso in acqua di cristallizzazione. I tellurati, tanto acidi che neutri, cristallizzano tutti con acqua: nulla di preciso si può dire dei tellurati di ammonio e litio che non si sono ottenuti finora cristallini e non sono stati sufficientemente studiati. I seleniati cristallizzano invece in forma anidra, eccettuato quello di sodio che si presenta anche con dieci molecole di acqua come il solfato, senza che però vi corrisponda lo stesso idrato per il tellurato sodico (4). Il seleniato di litio cristallizza con una molecola di acqua.

Le recenti ricerche sembrano poi escludere la possibilità di ottenere tellurati anidri (5). Il tellurato anidro di potassio descritto da Handl e Van Lang (6) come completamente isomorfo col solfato e seleniato potassico, non è stato più ripreparato (7). Pur tuttavia non è escluso il caso che studiando completamente le curve di solubilità dei cristalli depositantisi dalle soluzioni miste di seleniati e tellurati a diverse temperature, si abbiano a raggiungere quelle condizioni di esistenza che permettono la deposizione di cristalli di miscela.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.

(2) Vedi la mia prima Nota sullo stesso argomento, a pag. 629.

(3) American chemical Journal. Vol. *26*, pag. 318.

(4) Gutbier, Zeit. für anorg. Chemie, *31*, 340; Funk, Ber. chem. Gesell., *33*, 3696; Mylius, Ber. chem. Gesell., *34*, 2208.

(5) Gutbier e Funk, loc. cit.

(6) Wiener Akad. Ber. 43 e 45.

(7) Rammelsberg, Kristallogr. Chem., 1, 605, 1881; Retgers, Zeit. für phys. Chemie *8*, pag. 70.

Anche la limitata solubilità in acqua dei tellurati in confronto dei seleniati che sono solubilissimi, se non può in senso assoluto essere un ostacolo alla formazione di cristalli misti, rende certamente più difficili le condizioni della loro formazione.

Perciò il tellurato acido di rubidio che cristallizza con sola mezza molecola di acqua e la perde facilmente, ed inoltre presenta su altri tellurati una discreta solubilità, è apparso come il sale più adatto ad uno studio di isomorfismo col corrispondente seleniato. Le stesse ragioni valgono anche per i corrispondenti sali di cesio (1).

Tellurato acido di rubidio e seleniato acido di rubidio.

Questi due sali vennero preparati e studiati per la prima volta da Norris e Kingman.

$$Rb\,H\,Te\,O_4 + {}^1/_2\,H_2O\,.$$

Il tellurato acido di rubidio si ottiene quando si mescolano le soluzioni acquose concentrate di due molecole di acido tellurico per una di carbonato di rubidio. A freddo non avviene quasi nessuna reazione, mentre che a bagno maria si ha abbondante sviluppo di anidride carbonica. Per evaporazione a caldo si deposita una polvere amorfa, per evaporazione lenta alla ordinaria temperatura si ottengono delle croste cristalline. La preparazione di questo sale in apparenza semplicissima, presenta invece non lievi difficoltà, ed è ben difficile ottenere un prodotto unico.

Il tellurato acido di rubidio cristallizza con mezza molecola di acqua ($Rb\,H\,Te\,O_4 + {}^1/_2\,H_2O$) che perde alla temperatura di 120° secondo Norris e Kingman. Le mie esperienze invece dimostrano come a 120° la diminuzione di peso corrisponde a più di mezza molecola di acqua ed avviene anche una decomposizione della molecola anidra. La mezza molecola di acqua viene eliminata, quando si faccia passare una corrente di aria asciutta alla temperatura ambiente sul sale idrato asciutto all'aria.

1° gr. 0,5135 di $Rb\,H\,Te\,O_4 + {}^1/_2\,H_2O$ perdettero di peso a 120° gr. 0,0425 e fornirono gr. 0,234 di tellurio.

(Calcolato per $^1/_2\,H_2O$ = gr. 0,015)
(» » Te = gr. 0,2282)

gr. 0,471 di sale secco a 120° diedero gr. 0,234 di tellurio.
(Calcolato per $Rb\,H\,Te\,O_4$ = Te gr. 0,2161 — per $Rb_2\,Te_2\,O_7$ = Te gr. 0,2234)

2° gr. 0,597 di $Rb\,H\,Te\,O_4 + {}^1/_2\,H_2O$ perdettero di peso in corrente d'aria secca gr. 0,0192 e a 120° gr. 0,047 e fornirono gr. 0,2665 di Te.

(Calcolato per $^1/_2\,H_2O$ = gr. 0,0187)
(» » Te = gr. 0,265)

(1) Norris e Kingman, loc. cit

3° gr. 0,4485 di $RbHTeO_4 + {}^1/_2 H_2O$ perdettero di peso in corrente d'aria secca gr. 0,0145 ed a 100° gr. 0,04 e fornirono gr. 0,189 di Te.

(Calcolato per $^1/_2 H_2O$ = gr. 0,014)
(» » Te = gr. 0,1931)

Il sale si scioglie lentamente in acqua fredda e la sua solubilità è di circa il 4 % a temperatura ordinaria: è un po' più solubile a caldo.

$RbHSeO_4$

Il seleniato acido di rubidio si ottiene facilmente per azione dell'acido selenico sul carbonato di rubidio.

Dalla soluzione acquosa si ha in cristalli grossi ma che si prestano malissimo a misure cristallografiche. I cristalli sono leggermente deliquescenti. 100 p. di acqua sciolgono 140 gr. di sale a 17,5°. Scaldati a 120° si mantengono lucenti e non perdono di peso.

Norris e Mommers mescolarono le soluzioni dei due sali in proporzioni equimolecolari e lasciarono cristallizzare spontaneamente. La prima crosta di cristalli formatasi era costituita quasi interamente da tellurato acido di rubibio e conteneva pochissimo selenio: la seconda crosta conteneva un po' più di selenio della prima. Conclusero senz'altro che non vi era isomorfismo fra i due sali.

Questa affermazione mi era parsa assai affrettata; due sole esperienze ad eguali condizioni di temperatura e con variazione di concentrazione assai piccola, non sono sufficienti a giustificare una conclusione così importante.

Si noti che calcolando in base ai dati delle loro analisi la percentuale di molecole di seleniato nei possibili cristalli misti, si ha:

gr. 0,3029 di miscela contengono gr. 0,0029 di Se
gr. 0,3327 » » gr. 0,0087 di Se

Da cui si calcola per i primi cristalli il 3,1 % di molecole di seleniato, e per i secondi cristalli il 9 %.

Queste quantità non mi sembrano trascurabili; aumenta il contenuto in selenio col concentrarsi della soluzione in seleniato e benchè i valori siano piccoli non sono però tali da essere trascurati. È noto infatti che diversi sali presentano fra loro relazioni di isomorfismo entro limiti assai ristretti. Guidato da queste considerazioni ho ripreso in esame i due composti ed espongo i risultati preliminari delle mie ricerche.

Le soluzioni acquose dei due sali quasi sature alla temperatura ordinaria vennero mescolate fra loro in diversi rapporti, poi evaporate a tempe-

ratura di circa 50-80° fino a che per raffreddamento avveniva deposizione di cristalli. Dopo qualche giorno i cristalli venivano raccolti, lavati con poca acqua, asciugati fra carta da filtro e poscia analizzati. Le soluzioni contenenti una forte percentuale di tellurato, depositarono una polvere di aspetto simile al composto tellurico: scaldati a 120° perdono di peso: l'analisi dimostra l'assoluta mancanza di selenio.

Le soluzioni contenenti invece percentuali di seleniato superiori all'equimolecolare depositarono tutte dei bellissimi cristalli; quelli studiati sono monoclini: scaldati per diverso tempo a 120° non perdono affatto di peso e all'analisi dimostrano di contenere molto selenio.

Vennero analizzati anche dei cristalli unici. Sono dunque dei cristalli misti appartenenti al tipo del seleniato.

Cristalli di miscela del tipo del tellurato, nelle condizioni finora studiate non vennero osservati.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

N.	Peso dei cristalli misti ($RbHTeO_4 + RbHSeO_4$)			Molecole % di $RbHSeO_4$ nei cristalli misti
1	gr. 0,615	diedero gr.	0,0895 di selenio	50.2
2	» 1,0615	» »	0,144 »	43.98
3	» 1,0175	» »	0,133 »	42.49
4	» 0,0755	» »	0,0125 »	52.76
5	» 0,263	» »	0,0375 »	46.03
6	» 0,4785	» »	0,068 »	45.09

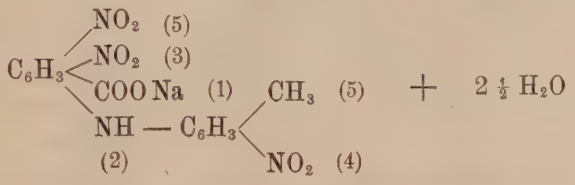
Si osserva dunque una variabilità di rapporti entro i limiti di 42-53 % mol. di seleniato.

I risultati sono indubbiamente degni di attenzione: pur tuttavia io non voglio finora affermare che l'isomorfismo fra seleniati e tellurati esiste; poichè la composizione dei cristalli misti è limitata e perchè cristalli misti del tipo del tellurato non furono finora ottenuti.

Attendo ora allo studio della formazione e della solubilità dei cristalli misti a diverse temperature e pubblicherò tra poco i risultati completi delle mie ricerche.

Cristallografia. — *Studio cristallografico di alcune nuove sostanze organiche* (1). Nota del dott. Francesco Ranfaldi, presentata dal Socio G. Struever.

Sale sodico
dell'acido 2-ortonitroparatolilamino-3.5-dinitrobenzoico



Questa sostanza venne preparata da S. Cuttitta (2) neutralizzando esattamente il sovra indicato acido con carbonato sodico puro.

Il composto deflagra con violenza se riscaldato in un tubicino immerso in olio bollente.

Sistema cristallino: *triclino*

$$a : b : c = 1{,}52579 : 1 : 0{,}94494$$
$$\alpha = 76°{,}11' \; ; \; \beta = 81°{,}27' \; ; \; \gamma = 93°{,}29'$$

Forme osservate:

$\{100\}$, $\{001\}$, $\{010\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

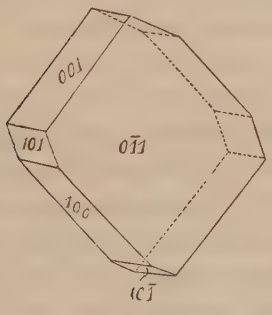


Fig. 1.

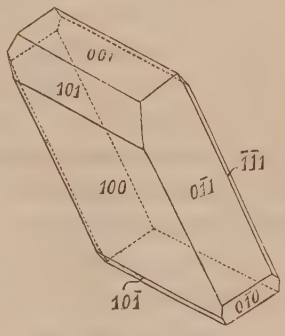


Fig. 2.

Combinazioni osservate:

1ª $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$ (v. fig. 1)

2ª $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{010\}$ poco frequente

3ª $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{010\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ solo in alcuni cristalli (v. fig. 2).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Messina.

(2) S. Cuttitta, *Sul 2.4.8 - trinitro - 7 metilacridone*, Rendiconti della Società Chimica di Roma, n. 14 (22 ottobre) 1905, pag. 146.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(100) : (001)	8	80°.25′ — 81°.37′	81°.27′	—	—
(100) : (0$\bar{1}$1)	8	79. 57 — 80. 34	80. 6	—	—
(100) : (0$\bar{1}$0)	2	86. 22 — 87. 7	86. 31	—	
(001) : (0$\bar{1}$1)	12	49. 16 — 49. 59	49. 30	—	—
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	2	55. 56 — 56. 35	56. 27	—	—
(001) : ($\bar{1}$01)	1	—	32. 50	33°.12′. 7″	— 22′. 7″
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	2	46. 58 — 47. 6	46. 59	46. 46. 49	12. 11
($\bar{1}\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0)	1	—	57. 53	57. 52. 58	» 2
($\bar{1}\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$1)	3	28. 26 — 28. 37	28. 31	28. 31. 37	— » 37
(0$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0)	2	54. 29 — 54. 49	54. 33	54. 19. »	14. »
(0$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$01)	5	59. 5 — 59. 49	59. 38	59. 53. 19	— 15. 19
(101) : (010)	1	—	80. 31	80. 37. 44	— 6. 44
(101) : (0$\bar{1}$1)	2	52. 38 — 52. 40	52. 39	52. 40. 15	— 1. 15
(101) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	1	—	73. 14	73. 8. 16	5. 44
(101) : (001)	3	28. 18 — 28. 35	28. 26	28. 40. 16	— 14. 16

La dimensione dei cristalli misurabili varia da 1 a 2 mm. circa. Essi si potrebbero distinguere in due tipi, secondo che predomina la pinacoide }0$\bar{1}$1{ (v. fig. 1) o la }100{ (v. fig. 2) le quali con la }001{ costituiscono in ogni caso le forme prevalenti. Abbastanza sviluppata si mostra la }101{, di cui talvolta manca una faccia; le altre forme seguono l'ordine decrescente: }$\bar{1}$01{ , }010{ , }$\bar{1}\bar{1}$1{ e, salvo rare eccezioni, sono assai ristrette. — Tutte le facce al goniometro si mostrano molto splendenti, però quelle della zona [010], meno quelle della }100{ e della (00$\bar{1}$) che talvolta sono piane, si presentano alquanto incurvate nel senso della zona stessa; la (01$\bar{1}$) si mostra piana, incurvata ordinariamente la sua parallela; le }010{ e }$\bar{1}\bar{1}$1{ talora non riflettono immagini pel loro esiguo sviluppo.

Non fu osservata sfaldatura perfetta, pare ne esista una, poco distinta, secondo }$\bar{1}$01{.

I cristalli sono di colore giallo-cromo, con splendore vitreo e trasparenti.

Fra i cristalli avuti a mia disposizione, osservai dei geminati. Essi sono molto semplici: sono geminati di contatto, ed il contatto avviene secondo (100) che è pure piano di geminazione.

La fig. 3 rappresenta appunto uno di tali geminati: nella tabella seguente riporto alcuno degli angoli di geminazione più caratteristici.

Angoli	N.	Osservati	Calcolati	Differenze esp. — calc.
(001) : (00$\bar{1}$)	1	16°.55′	17°. 6′	— 11′
(0$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$)	1	19. 32	19. 48	— 16

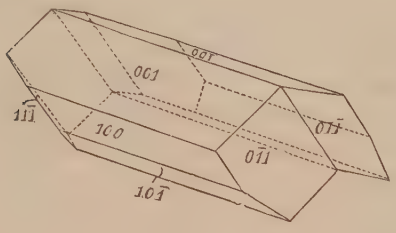
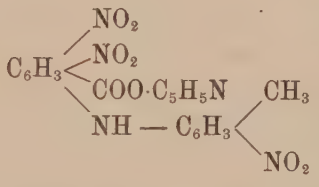


Fig. 3.

Sale di piridina dell'acido 2-ortonitroparatolilamino-3.5-dinitrobenzoico.



I cristalli furono ottenuti da S. Cuttitta ([1]), facendo agire la piridina (in ragione di una molecola) su una soluzione alcoolica di acido 2-cloro-3.5-dinitrobenzoico e 2-nitro-4-toluidina, prese in quantità equimolecolari. — Punto di fusione 200°.

Sistema cristallino: *triclino*

$$a : b : c = 1{,}35414 : 1 : 1{,}09430$$
$$\alpha = 87°.16' \ ; \ \beta = 76°.36' \ ; \ \gamma = 92°.14'.6''$$

Forme osservate:

$$\{100\} , \{001\} , \{010\} , \{\bar{1}01\} , \{0\bar{1}1\} , \{\bar{1}10\} , \{\bar{1}\bar{1}1\}.$$

([1]) Loc. cit.

Combinazioni osservate:

1ª }100{ , }010{ , }001{ , }$\bar{1}$01{ , }$\bar{1}$10{ , }$\bar{1}\bar{1}$1{ (v. fig. 4)
2ª }100{ , }010{ , }001{ , }$\bar{1}$01{ , }$\bar{1}$10{ , }$\bar{1}\bar{1}$1{ , }0$\bar{1}$1{ rarissima (v. fig. 5).

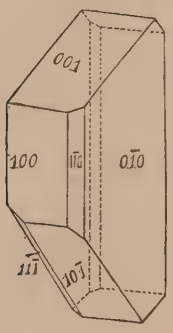


Fig. 4.

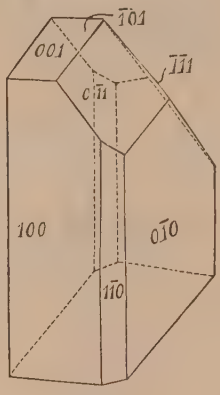


Fig. 5.

Angoli	Misurati	Calcolati	Differenze esp. — calc.
(001) : (100)	76°.36′	—	—
(001) : (0$\bar{1}$1)	48. 16	—	—
(001) : ($\bar{1}$01)	44. 2	—	—
($\bar{1}$01) : (0$\bar{1}$1)	63. 8	—	—
(0$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0)	44. 28	—	—
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0)	36. 25	36°.21′. 3″	3′.57″
(0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	48. 42	48. 50 »	— 8. »
($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$00)	69. 8	69. 5. 47	2. 13
($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$01)	45. 26	45. 11. »	15. »
($\bar{1}\bar{1}$1) : (001)	59. 18	59. 25. 37	— 7. 37
($\bar{1}\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$1)	32. »	31. 57. 11	2. 49
($\bar{1}\bar{1}$1) : (1$\bar{1}$0)	72. 14	72. 20. 42	— 6. 42
(1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1)	48. »	47. 46. 53	13. 7
(1$\bar{1}$0) : (001)	84. 10	84. 15. 5	— 5. 5

I cristalli misurabili hanno una dimensione massima di qualche millimetro, ma se ne ottennero anche di molto più grandi.

Essi sono allungati nel senso dell'asse [001] e, salvo poche eccezioni, alquanto schiacciati secondo }010{, pinacoide sempre predominante, ora seguita, ora raggiunta per estensione dalla }100{, mentre la }$\bar{1}$10{, che talora è rappresentata da una sola faccia, si mostra sempre ad esse subordinata. — Le forme terminali talvolta presentano quasi eguale sviluppo, tal'altra la

$\}0\bar{1}1\{$ e la $\}\bar{1}\bar{1}1\{$ si mostrano subordinate alla $\}001\{$ e $\}\bar{1}01\{$, le quali ora hanno facce equidimensionali, ora l'una prevale sull'altra. Inoltre le facce della $\}100\{$ d'ordinario sono inegualmente estese, ed i cristalli si mostrano diversamente conformati alle due estremità dell'asse [001], poichè ad una di esse sono presenti tutte le facce delle forme terminali, con le combinazioni sovra indicate, e dall'altra si mostra solo la $(00\bar{1})$, e se in qualche individuo si scorge eccezionalmente qualche faccia di altra forma, questa è sempre appena visibile anche a forte ingrandimento.

Tutte le facce al goniometro si presentano molto brillanti, ma quelle della $\}001\{$ si mostrano foggiate a tremìa nei cristalli grandi, mentre nei piccoli vi si scorge appena una delicata striatura nel senso della zona [010]; tutte le altre facce sono incurvate in tutti i sensi e riflettono immagini multiple; per ciò il calcolo per la determinazione delle sovra indicate costanti, fu fondato sulle misure eseguite su di un cristallino scelto fra i migliori, dopo di essermi assicurato però che tutte le buone misure istituite sugli spigoli omologhi di altri individui, vanno abbastanza di accordo con quelle scelte per fondamentali.

Non havvi alcuna sfaldatura perfetta; ne esiste però una poco distinta secondo $\}001\{$ ed un'altra $\|$ a $\}\bar{1}\bar{1}1\{$.

I cristalli sono di colore rosso-aranciato, a splendore vitreo e trasparenti.

Dai valori sovra indicati assunti per α, β e γ nei cristalli dei due sali, si ha:

pel sale sodico: $\alpha = 76°,11'$; $\beta = 81°.27'$; $\gamma = 93°.29'$
pel sale di piridina: $\alpha = 87°.16'$; $\beta = 76°.36'$; $\gamma = 92°.14'.6''$.

Quindi, allo scopo di stabilire un'analogia più intima fra i cristalli delle due sostanze, si è indotti a prima vista ad orientare una delle proiezioni in modo che, restando fisso il valore assunto per γ, si venissero a scambiare fra loro i valori di α e β. — Orientando in tale senso i cristalli del sale di piridina la $\{001\}$ conserverebbe il proprio simbolo, si permuterebbero fra loro i simboli delle $\{010\}$ e $\{100\}$ e tutte le altre forme cambierebbero conseguentemente di simbolo, pur restando la grandezza dei loro indici sempre limitata all'unità.

Ma in tal caso il rapporto parametrico di questi cristalli risulterebbe:

$$a : b : c = 0{,}73848 : 1 : 0{,}80812$$

e quindi si scosterebbe di più dal corrispondente rapporto trovato pel sale di sodio, che non adottando la prima orientazione, nel quale caso anche la disposizione degli spigoli, tenendo conto del loro valore angolare, presenta una più stretta analogia nel confronto dei cristalli delle due sostanze.

Pertanto ho creduto più conveniente tenere l'orientazione adottata.

Cloroplatinato di I-Lupanina.

$(C_{15}H_{24}N_2OHCl)_2\ Pt\ Cl_4$

Questa sostanza fu preparata dal prof. A. Soldaini e dal dott. T. Borraccia [1] insieme ad altri cloroplatinati, per azione del cloro gassoso sulla soluzione eterea di I-Lupanina (inattiva).

Il composto a 185° comincia ad imbrunirsi, a 197° circa fonde, verso 210° si decompone.

Sistema cristallino: *monoclino*

$$a : b : c = 2{,}6124 : 1 : 1{,}3428$$
$$\beta = 83°.46'.33''$$

Forme osservate:

$$\}100\{\ ,\ \}001\{\ ,\ \}111\}\ ,\ \}\bar{1}11\{\ ,\ \}210\{$$

Combinazioni osservate:

1ª $\}100\{\ ,\ \}111\{\ ,\ \}\bar{1}11\{\ ,\ \}001\{$ (v. fig. 6)
2ª $\}100\{\ ,\ \}111\{\ ,\ \}\bar{1}11\{$ — $\}210\{$
3ª $\}100\{\ ,\ \}111\{\ ,\ \}\bar{1}11\{\ ,\ \}001\{\ ,\ \}210\{$ (v. fig. 7).

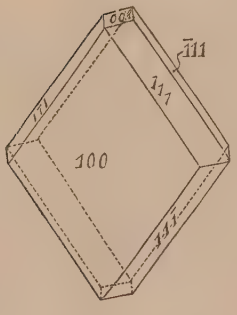


Fig. 6.

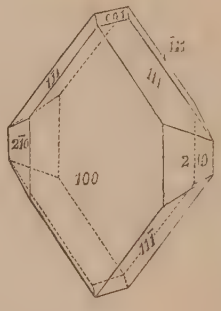


Fig. 7.

[1] Il composto era stato ottenuto dal prof. Soldaini fin dal 1892 (vedi Acc. dei Lincei, VII, 12. — Gazzetta Chimica ital. Marzo 1892. — Archiv der Pharmacie, 230, Heft 1. Berlin 1893) però lo studio cristallografico non ne fu fatto, perchè non si poterono ottenere cristalli misurabili.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(111) : (001)	9	53°.6′ ½ — 53°.50′	53° 33′	—	—
(001) : (1̄11)	9	56. 20 — 56. 45	56. 33	—	—
(1̄11) : (111)	13	33. 45 — 34. 28	34. 12	—	—
(111) : (1̄1̄1)	2	82. 36 — 82. 38	82. 37	82°.36′ ½	0′. ½
(111) : (11̄1)	7	69. 18 — 70. 17	69. 57	69. 54	3
(111) : (210)	5	35. 27 — 36. 20	35. 50	36. 1	— 11.
(111) : (100)	10	69. 13 ½ — 70. 2	69. 35	69. 30	5.
(100) : (210)	5	52. 3 — 52. 53	52. 24	52. 24	0.
(210) : (11̄1)	4	40. 22 — 40. 36	40. 28	40. 22 ½	5. ½
(11̄1) : (1̄11)	4	77. 15 — 77. 43	77. 29	77. 37	— 8.
(210) : (001)	1	—	85 51	86. 12 ½	— 21. ½

I cristalli si presentano generalmente regolari, con abito tabulare secondo {100}. Le loro dimensioni variano da ½ mm. a poco più di 3 mm., che solo pochissimi raggiungono.

La 1ª combinazione si osserva in numerosi cristalli, meno frequente si notò la 3ª, rarissima la 2ª.

La forma {100} predomina sempre largamente su tutte le altre, e mentre in taluni cristalli la {111} ha facce più estese della {1̄11}, in altri avviene il contrario; non è raro poi il caso in cui queste due forme hanno facce quasi equidimensionali. La {210} si presenta solo eccezionalmente con facce mediocremente sviluppate, ed in tal caso, queste hanno estensione variabile anche sullo stesso cristallo, il cui abito morfologico viene sensibilmente modificato; ma quasi sempre la {001} e la {210} si mostrano con facce tanto ristrette che al goniometro si scorgono appena come punti brillanti.

Tutte le facce sono abbastanza splendenti, però quelle del pinacoide {100}, essendo costantemente foggiate a tremìa, riflettono immagini multiple; le altre, anche quando appartengono alla stessa forma, dànno immagini la cui nettezza varia nei diversi cristalli, perciò per ogni spigolo si hanno ordinariamente valori che oscillano fra limiti abbastanza ampi.

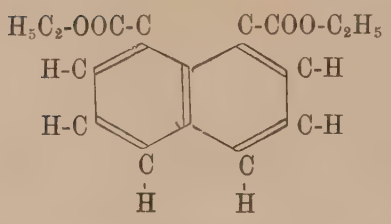
Sfaldatura facile e perfetta secondo {001}.

I cristalli sono di colore giallo-arancio, a splendore vitreo e trasparenti.

Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria.

Su di una lamina tagliata parallelamente al piano di simmetria, una direzione di massima estinzione fa un angolo di circa 42° (luce ordinaria) con lo spigolo [100 : 010] verso lo spigolo [010 : 111].

Naftalato di etile.



Il prof. G. Errera mi ha fornito questa sostanza, che ottenne (1) riscaldando naftalato di metile con alcool etilico ed etilato sodico. — Fonde a 58°-60°.

Sistema cristallino: *monoclino*

$$a : b : c = 1{,}0555 : 1 : 3{,}1814$$
$$\beta = 70°.45'.27''$$

Forme osservate:

{001} , {110} , {$\bar{1}$11} , {$\bar{1}$13} , {$\bar{1}$14} , {$\bar{1}$01} , {011} , {012}

Combinazioni osservate:

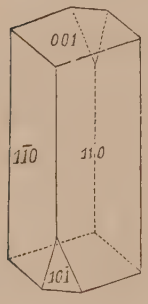


Fig. 8.

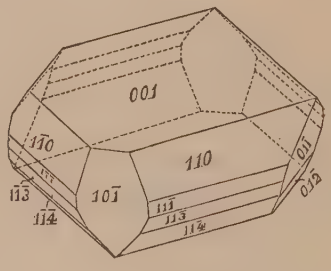


Fig. 9.

1ª {001} , {110} , {$\bar{1}$01} (v. fig. 8)
2ª {001} , {110} , {$\bar{1}$01} , {$\bar{1}$11} , {$\bar{1}$13} , {$\bar{1}$14} , {011} , {012} (v. fig. 9).

(1) Ancora inedito.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(110) : (1$\bar{1}$0)	7	89°.41′ — 89°.52′	89°.48′	—	—
(001) : ($\bar{1}$01)	7	89. 49 — 89. 55	89. 52	—	—
(001) : (110)	11	76. 15 — 76. 39	76. 30	—	—
(110) : (11$\bar{1}$)	5	13. 28 — 13. 40	13. 36 1/4	13°.35′ 1/2	0′. 3/4
(11$\bar{1}$) : (11$\bar{3}$)	3	25. 35 — 25. 55	25. 40 3/4	25. 46 3/4	— 6. »
(11$\bar{3}$) : (11$\bar{4}$)	3	9. 31 — 11. 14	10. 17 3/4	10. 8	9. 3/4
(110) : (01$\bar{1}$)	2	53. 20 — 53. 23	53. 21 1/2	53. 25	— 3. 1/2
(110) : (10$\bar{1}$)	5	47. 51 — 48. 10	48. 1 1/4	48. 4 1/4	— 3. »
(10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$)	2	46. 32 — 46. 35	46. 33 1/2	46. 32 3/4	» 3/4
(10$\bar{1}$) : (11$\bar{3}$)	2	51. 43 — 51. 47	51. 45	51. 41 3/4	3. 1/4
(10$\bar{1}$) : (11$\bar{4}$)	1	—	56. 4	56. 6	— 2. »
(11$\bar{3}$) : (01$\bar{2}$)	1	—	38. 12	38. 13 3/4	— 1. 3/4
(01$\bar{1}$) : ($\bar{1}$10)	2	41. 54 — 41. 56	41. 55	41. 58 1/4	— 3. 1/4
(00$\bar{1}$) : (01$\bar{2}$)	1	—	56. 25	56. 20 1/2	4. 1/2
(00$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$)	1	—	71. 33	71. 35 1/4	— 2. 1/4

Le dimensioni dei cristalli variano da un minimo di qualche millimetro ad un massimo di 4 mm. circa.

Tutti sono pressochè egualmente sviluppati nel senso degli assi [100] e [010]; però taluni si presentano allungati nel senso dell'asse [001] e si mostrano con abito prismatico secondo }110{ (v. fig. 8); altri invece sono alquanto schiacciati secondo }001{ che, nei cristalli di questo tipo, è sempre molto sviluppata (v. fig. 9).

I cristalli più ricchi di forme sono quelli del 2° tipo, fra queste prevalgono però costantemente }001{ , }110{ , }$\bar{1}$01{ , }011{, le quali sono sempre presenti, mentre }$\bar{1}$11{ , }$\bar{1}$13{ , {$\bar{1}$14} , {012} si presentano raramente e tanto ristrette, che al goniometro si mostrano come liste estremamente sottili, più o meno brillanti.

Nei cristalli del 1° tipo tutte le forme sono abbastanza sviluppate e seguono l'ordine decrescente: {110} , {001} , {$\bar{1}$01}. Inoltre, come rilevasi dalle figure, in tutti gli individui osservati non ho mai trovato presenti tutte le facce delle {011} , {012}.

I cristalli del 1° tipo si riscontrano di frequente fra quelli che si ebbero direttamente nella formazione della sostanza; ma da diverse cristallizzazioni da me ottenute, da soluzioni alcooliche del composto, si ebbero sempre individui del 2° tipo, in cui però ho riscontrato solo la combinazione del pinacoide {001} col prisma {110}.

Le facce appartenenti a ciascuna forma sono quasi egualmente sviluppate, perciò i cristalli si mostrano abbastanza regolari. Inoltre sono tutte piane e lucenti ad eccezione di quelle del pinacoide {001} dei cristalli del 2° tipo, le quali sono sempre foggiate a tremìa, ma di solito anche queste, come tutte le facce delle altre forme, al goniometro riflettono immagini semplici, variamente brillanti, ed a contorni più o meno definiti.

Sfaldatura facile e perfettissima secondo {001}, perfetta secondo {110}.

I cristalli sono di colore giallognolo, trasparenti ed a splendore vitreo; i grandi però, i quali appartengono sempre al 2° tipo, quantunque ottenuti dalla stessa soluzione degli altri, sono bianchi, opachi, ed a lucentezza madreperlacea.

Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria.

Su di una lamina tagliata parallelamente al piano di simmetria, una direzione di massima estinzione fa un angolo di circa 25° (luce ordinaria), con lo spigolo $[010 : 1\bar{1}0]$ verso $[010 : 10\bar{1}]$.

Doppia rifrazione energica e negativa.

Mineralogia. — *Studio microscopico di alcune rocce della Liguria occidentale* [1]. Nota del dott. Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Struever.

Durante i suoi studi geologici sulla Liguria occidentale l'ing. D. Zaccagna, di cui sono note le interessanti pubblicazioni, raccolse alcuni campioni di rocce, che ritenne poi meritevoli di un esame microscopico. Per questo studio egli volle gentilmente rivolgersi a me inviandomi tutto il materiale necessario, e le indicazioni relative al giacimento delle rocce, indicazioni che io riferisco testualmente al principio di ogni descrizione. Il presente lavoro non è quindi che una descrizione di quanto mi risulta dall'osservazione microscopica. Le rocce provengono da varie località dei circondari di Albenga e di Savona in provincia di Genova. Di esse non è fatta menzione speciale, a quanto io so, in lavori precedenti; solo si trovano accenni in alcune pregevoli opere geologiche, di cui ricorderò le seguenti: *Liguria geologica e preistorica*, A. Issel, 1892. — *Nota preliminare sulla formazione gneissica e sulle rocce granitiche del massiccio cristallino ligure*, S. Franchi. *Boll. Com. Geol.*, 1893. — *Studio geologico sul Carbonifero della Liguria occidentale*, D. Zaccagna. *Memorie descrittive della carta geologica d'Italia*, vol. XII, 1903. — *Note spiccate* (*Calizzano*), A. Issel., Soc. Lig. Sc. Nat. 1904.

Per la classificazione delle rocce seguo specialmente quella proposta dal Rosenbusch.

[1] Lavoro eseguito nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Roma.

Rocce gneissiche.

Gneiss biotitico-epidotico.

« Banco fra gli scisti sericitici del Carbonifero nel Rio Badoli presso Isola Grande, Valle della Bormida ».

Roccia scistosa minutamente granulare.

È molto evidente l'alternanza di strati bianchi quarzoso-feldspatici con strati di color grigio, in cui prevale la biotite.

Al microscopio struttura cataclastica assai minuta con tendenza alla struttura porfirica per individui più grandi di quarzo e feldspato.

Il quarzo prevale sul feldspato, e si presenta in sezioni limpide ovoidali con poche inclusioni e spesso con estinzione ondulosa. Gl' individui feldspatici, anch'essi allotriomorfi, hanno dimensioni maggiori, e racchiudono molti inclusi di apatite e zircone. Generalmente sono inalterati. Non di rado hanno estinzione ondulosa. Sono riferibili in gran parte all'ortoclasio. Il plagioclasio tende a divenire idiomorfo, è costantemente geminato secondo la legge dell'albite, ed offre talvolta grandi cristalli tabulari a geminazione polisintetica, mentre sono più frequenti i geminati semplici. L'angolo di estinzione simmetrica nella zona normale a (010) dà un massimo di circa 16°; alcune ricerche col metodo di Becke nei frequenti contatti col quarzo ebbero per risultato:

posizione parallela $\omega > \alpha_1$ $\varepsilon > \gamma_1$

» incrociata $\omega > \gamma_1$ $\varepsilon > \alpha_1$

Si tratta quindi di albite.

La mica è una biotite in laminette fortemente pleocroiche da a giallo a c bruno-scuro; spesso si altera in clorite e limonite. Le laminette spesso piegate o contorte si riuniscono in fascetti paralleli alla direzione di scistosità.

Altro minerale relativamente abbondante è l'epidoto, che si presenta in forme granulari o in cristalli allungati secondo [b] e con sfaldatura parallela a {001}; ha colore giallo-limone con debole pleocroismo dal giallo all' incoloro.

La magnetite si presenta in minutissimi granuli; è poco diffusa.

Gneiss cloritico-epidotico.

« Lente nella besimaudite permiana, sulla sinistra della Bormida, presso Rive (Isola Grande) ».

All'esame esterno è una roccia di color bianco-verdastro a struttura granulare tendente alla scistosa. Si distingue una parte bianca fatta principalmente di quarzo granulare, ed un materiale verdastro luccicante cloritico-

micaceo; le due parti si compenetrano insieme, così che la struttura gneissica non riesce distinta.

Al microscopio si notano i seguenti minerali: clorite, quarzo, ortose, oligoclasio, mica bianca, epidoto, ilmenite, magnetite, zircone. Sono tutti allotriomorfi, salvo lo zircone, che alcune volte presenta la combinazione del prisma {110} con la piramide {111}.

Dei feldspati prevale l'ortoclasio in grandi cristalli tabulari caratterizzati da linee di sfaldatura molto nette. I pochi cristalli di oligoclasio si distinguono per la geminazione dell'albite e per avere nella zona $\perp$ a (010) un angolo d'estinzione molto piccolo.

Il quarzo è abbondantissimo e presenta i soliti caratteri sviluppandosi spesso in forme lenticolari. Quarzo e feldspato hanno spesso inclusioni di altri minerali come epidoto, magnetite, mica, zircone.

Anche l'epidoto è abbondante, e si presenta per lo più in forme granulari; ha leggiero pleocroismo dal giallo-pallido all'incoloro.

La mica bianca forma piccoli straccetti o laminette più o meno contorte e si unisce alla clorite per formare gli straterelli cloritico-micacei.

L'ilmenite e la magnetite hanno i soliti caratteri, e del resto sono poco abbondanti.

Il microscopio fa vedere una struttura cataclastica, una specie di mosaico dovuto principalmente all'intreccio dei cristalli di quarzo e feldspato.

Gneiss micascistoso.

« In lenti nella besimaudite ed a contatto coll'amfibolite del monte Spinarda presso Calizzano ».

Roccia grigio-cenere di struttura granulare e scistosa. Macroscopicamente lascia riconoscere grandi lamine lucenti di muscovite parallele alla direzione di scistosità, e molto quarzo in grossi granuli cenerognoli frammisto ad un minerale biancastro feldspatico. L'alternanza di zone micacee con zone quarzoso-feldspatiche, che è carattere delle rocce gneissiche tipiche, non è molto distinta, sicchè a prima vista data anche la prevalenza della mica la nostra roccia sembra un micascisto.

Al microscopio risulta che i costituenti essenziali della roccia sono: muscovite quarzo e feldspato.

La muscovite forma grandi lamine incolore e ordinariamente freschissime; è raro che si abbia un principio di alterazione in limonite e clorite.

Alcune sezioni basali o prossime alla base offrono distintissime figure d'interferenza dalle quali si ottiene un angolo apparente degli assi ottici di circa 66° con $r > v$.

Il quarzo è rappresentato da grandi sezioni incolore limpide a contorni irregolarissimi. Poche inclusioni di apatite e zircone; talvolta estinzione ondulosa; spesso bellissime figure d'interferenza uniassiche.

Il feldspato si riferisce in parte ad ortose e microclino, in parte a plagioclasio. L'ortose, che prevale sul plagioclasio, forma grandi cristalli allotriomorfi, provvisti di distinte linee di sfaldatura. Generalmente è fresco, ma non mancano esempi di alterazione in muscovite che preferisce formarsi nell'interno dei cristalli. Il microclino molto raro è freschissimo e si distingue per la sua caratteristica *Gitterstructur*. Anche il plagioclasio si sviluppa in grandi cristalli, che sono geminati polisintetici secondo la legge dell'albite. Deve riferirsi all'albite, giacchè il valore massimo dell'angolo d'estinzione simmetrica nella zona $\perp$ a (010) è di circa 16° e il metodo di Becke applicato nei frequenti contati col quarzo ha dato i seguenti schemi:

posizione $\parallel$	posizione $+$
$\omega > \alpha_1$	$\omega > \gamma_1$
$\varepsilon > \gamma_1$	$\varepsilon > \alpha_1$

Sono minerali del tutto accessorî: zircone, apatite e magnetite, i primi due inclusi nel quarzo e nel feldspato.

Nelle sezioni trasversali comparisce la disposizione scistosa dei minerali costituenti la roccia alternando straterelli micacei con quelli in cui prevale l'impasto quarzoso-feldspatico.

Data la notevole quantità di feldspato, la presente roccia va classificata come gneiss.

Rocce prasinitiche.

Per maggior chiarezza riporto qui la definizione di roccie prasinitiche data dall'egregio ing. V. Novarese nella sua interessante Memoria: *Nomenclatura sistematica delle rocce verdi nelle Alpi occidentali*, Boll. Com. Geol. 1895.

« Nel quadro annesso abbiamo tenuto distinto da tutto il resto il gruppo « delle rocce prasinitiche la cui caratteristica sta nell'essere le rocce in esso « comprese costituite sempre da uno o più dei seguenti elementi: un feld- « spato sodico-calcare più o meno vicino all'albite; un minerale del gruppo « degli amfiboli, che ora è un amfibolo verde attinolitico, ora invece « un amfibolo sodico verde-azzurro o violetto; un minerale epidotico, che « può essere epidoto propriamente detto oppure zoisite, ed infine una clo- « rite. Tutti questi minerali hanno un carattere comune; o per la loro na- « tura stessa o per il loro abito appartengono sempre alla categoria di quelli « che siamo soliti a considerare come secondarî. Perciò le rocce del gruppo « delle prasiniti sono composte essenzialmente di minerali secondarî; e salvo « rare eccezioni, nella loro composizione non presentano mai elementi che si « possano ritenere primitivi ».

Prasinite amfibolica — Campione A.

« Massa lentiforme nella besimaudite fra il gneiss micascitoso sopradescritto e l'amfibolite scistosa, Campione A, che è descritta in seguito. Salendo dal colle di Vetria al monte Spinarda, presso Calizzano. »

Roccia grigio-verdastra, granosa. Una pasta bianca, saccaroide, feldspatico-quarzosa è finamente commista al minerale verde, da cui risulta la massima parte della roccia; in taluni punti è visibile la pirite.

Al microscopio l'amfibolo negli individui più sviluppati ha forma irregolare o granulare e manca di sfaldatura prismatica distinta. Pleocroismo:

a = giallo-verdiccio
b = verde-grasso
c = verde-bluastro

onde si tratta di comune orneblenda. Poche inclusioni di rutilo e magnetite. Alterazione in limonite poco diffusa; alcuni cristalli all'esterno sono trasformati in amfibolo azzurro. Oltre l'orneblenda, vi è molto amfibolo di color verde-chiaro e di abito attinolitico, i cui cristalli aciculari o microlitici preferiscono costituire le inclusioni verdi del feldspato.

Il feldspato è allotriomorfo, e non presenta caratteri sufficienti a determinarlo. Alcuni cristalli sono geminati secondo la legge dell'albite. Frequentemente è saussuritizzato; molto diffuse le inclusioni di amfibolo aciculare.

Sono minerali accessorî:

Magnetite granulare,

Ilmenite in forme allungate, spesso circondata da leucosseno,

Granato in associazioni granulari di colore leggermente roseo, talvolta birifrangenti,

Rutilo in piccoli cristalli giallognoli,

Tîtanite,

Epidoto in granuli,

Pirite con avanzata alterazione in limonite.

Prasinite amfibolica — Campione B.

« Massa lentiforme accompagnata da micascisto fra gli scisti carboniferi e la besimaudite permiana, presso Montefreddo (Mallare) ».

Campione di roccia alterata a struttura scistosa e colore grigio-verdastro. Lascia riconoscere macroscopicamente cristallini d'amfibolo commisti a materiale feldspatico-quarzoso, che forma una pasta bianca granulare. Venule di quarzo attraversano la roccia in vario senso.

Al microscopio la parte bianca risulta costituita da un intimo aggregato granofirico di quarzo e feldspato.

Il quarzo meno diffuso del feldspato si distingue da questo per la limpidezza dei suoi cristalli generalmente scevri d'inclusioni ed inalterati.

Il feldspato forma granulazioni ad estinzione ondulosa ripiene di apatite aciculare e di zircone, e che tendono ad alterarsi in saussurite.

Non si riconosce quasi mai geminazione dell'albite, ma alcune determinazioni col metodo di Becke nei frequenti contatti col quarzo hanno dato:

$$\text{posizione} \parallel \quad \omega > \alpha_1 \qquad \varepsilon > \gamma_1$$
$$\text{"} \quad + \omega = \gamma_1 \qquad \varepsilon > \alpha_1$$

per cui deve riferirsi alla serie dell'oligoclasio acido.

Di elementi colorati principalissimo l'amfibolo in cristalli molto allungati secondo il prisma }110{ e quindi di abito attinolitico, ma a contorni molto irregolari e di dimensioni variabilissime. Pleocroismo:

a giallo-chiaro
b verde
c verde-cupo

Estinzione massima di 15° dalle linee di sfaldatura. Si altera in limonite e allo stato microlitico forma inclusioni nel feldspato.

La biotite in laminette contorte e quasi sempre più o meno alterate in clorite è rara.

È raro anche l'epidoto in granuli giallognoli pleocroici.

Sono del tutto accessorî:

Granato,

Zircone, talvolta in forma di prisma verticale terminato dalla piramide }111{,

Ilmenite con orlo leucossenico,

Magnetite,

Titanite,

Pirite, spesso limonitizzata.

La struttura scistosa della roccia nella sezione sottile non risulta molto evidente, avendosi una statificazione alquanto irregolare dei minerali che hanno forme frammentarie e quindi dànno luogo piuttosto ad una struttura cataclastica.

Questi due campioni certamente non rappresentauo prasiniti tipiche, perchè quantunque in generale i minerali costituenti hanno caratteri tali da doverli ritenere di formazione secondaria, pure questa non sempre riesce evidente specialmente per l'amfibolo. Tuttavia, tenuto conto dei loro caratteri mineralogici complessivi, credo non essermi allontanato troppo dal vero classificandoli fra le rocce prasinitiche.

Fisiologia. — *L'azione dei gaz compressi sulla vita dei microorganismi e sui fermenti.* Nota del dott. Carlo Foà, presentata dal Socio A. Mosso.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Biologia. — *Sulla possibilità di accumulare arsenico nei frutti di talune piante* (1). Nota preliminare di B. Gosio, presentata dal Socio R. Pirotta.

Da parecchi anni intrapresi ricerche sistematiche sul passaggio dell'arsenico nei vegetali. Per quanto si conosce dalla fisiologia di questi ultimi, se alle loro radici si offre un soluto troppo ricco di arsenico, è ovvio succeda come per gli stessi arseniomiceti, cioè l'intolleranza: può anche accadere l'avvelenamento delle cellule delle radici e quindi minacciarsi la vita dell'organismo.

Nelle mie ricerche però io mi servii di soluzioni arsenicali molto diluite: (1 parte di arsenito sodico per 100000 di acqua — 1 : 10000).

Incominciai colla soluzione più debole per passare più tardi alla più forte (1 : 10000) ed innaffiavo spesso le piante nelle ore più opportune.

Le prime ricerche riguardarono piantagioni di mais e di fagiuoli. In entrambi i casi, a mezzo della sensibilissima reazione biologica, potei constatare il passaggio dell'*As* in pochi giorni del trattamento. Il saggio riuscì però poco intenso anche per i frutti: la causa dello scarso successo dovette risiedere nelle particolari condizioni, in cui dette piante vennero coltivate. si trattava infatti di colture in terreno libero ed esposto alle vicende atmosferiche: e ciò ha notevole influenza sul quantitativo d'arsenico assorbibile dalle radici, massime nei periodi di pioggia, che nel caso mio furono ripetuti ed abbondanti.

All'inconveniente posi in seguito completo riparo, sia con una più acconcia scelta della pianta, sia con un'adatta copertura del terreno.

Utilizzai una cucurbitacea: *cucurbita pepo - varietas verrucosa - forma aurantiaca.*

Il seme fu deposto nell'aprile: l'accolse una gran cassa piena di terra, protetta da un ampia tettoia aperta da un lato. L'innaffiamento venne fatto con acqua comune, fino a che la pianticella raggiunse l'altezza di mezzo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio microbiologico della Sanità pubblica.

metro circa. A questo punto l'acqua semplice fu sostituita con quella arsenicale all' 1 : 100000; dopo un mese si passò all' 1 : 10000, colla quale soluzione si proseguì l'innaffiamento fino alle ultime fasi vegetative.

Coll'avanzarsi dello sviluppo, la pianta fu congiunta ad un palo, che le permise d'arrampicarsi fin sopra la tettoia, dove si potè espandere con piena libertà, mentre la parte inferiore del caule e tutto il terreno adiacente rimasero protetti dalle pioggie.

Numerosi saggi qualitativi dell'arsenico vennero fatti col metodo biologico sulle foglie, sui fiori e finalmente sui frutti. Questi ultimi si raccolsero nel mese di ottobre in numero di due soli: essi avevano il peso rispettivo di gr. 79 e 61.

Tutte le prove ebbero esito certo, con maggior evidenza nel periodo del maggior rigoglio nello sviluppo della pianta. Però il massimo contenuto di arsenico si rivelò nel frutto, dove i saggi riuscirono intensissimi, dimostrando che là doveva essersi costituito un vero accumulo del metalloide. Le determinazioni quantitative (1) furono fatte su 36 grammi di sostanza fresca: questa venne con un trattamento nitrico preparata a subire il processo della distillazione in presenza d'acido cloridrico; così si ricuperò l'arsenico sotto forma di tricloruro. Si precipitò quindi colle dovute regole a mezzo del solfidrico e si ottenne così il trisolfuro d'arsenico, il cui peso alla bilancia ammontò a gr. 0,0036; da ciò si calcola gr. 0,0015 di arsenico metallico. Riportando a 100 parti, si può contare su una percentuale d'oltre gr. 0,0041, sempre calcolando in puro arsenico metallico.

Risulta adunque, che certe piante, anche se innaffiate con diluitissime soluzioni dell'elemento attivo, riescono ad accumulare arsenico nei frutti e con ogni verosimiglianza la cifra ottenuta può elevarsi considerevolmente, se si provvede ad una graduale immunizzazione delle radici mercè soluti man mano più ricchi del metalloide, od anche spingendo l'innaffiamento oltre il necessario.

Io vado estendendo le ricerche in tale indirizzo, prendendo in esame varie altre piante, e spero poter giungere a qualche corollario utile anche dal punto di vista pratico, poichè già fin d'ora s'intuisce la probabilità di poter propinare l'arsenico medicamentoso in una forma più efficace, che non coi comuni preparati officinali. A quest'ultimo riguardo voglio anche ricordare che intrapresi anche ricerche sull'accumulo dell'arsenico nelle uova, approdando a risultati molto convincenti.

(1) Ringrazio vivamente il dott. Manuelli per la scrupolosa pratica del dosaggio.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente Blaserna presenta tre volumi di una ricca pubblicazione intitolata: *Le Mexique, son évolution sociale,* offerta in dono all'Accademia dal Governo degli Stati Uniti del Messico; fa inoltre omaggio del tomo V del *Traité de Chimie minérale* del prof. Moissan, e di alcune pubblicazioni del prof. Pisani.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna presenta un piego suggellato, trasmesso dal dott. Munaron per essere conservato negli Archivi accademici.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 17 giugno 1906.

Agamennone G. — Winke über die Konstruktion der Erdbebenmesser in Italien. (Sondrabd. aus der Monatschrift « Die Erdbebenwarte » 1904-05). Laibach, 1905. 8°.

Battaglia M. — Pleurite da tetragono. Taranto, 1906. 8°.

Bigoni G. — Dopo Lissa (1811). Milano, 1906. 8°.

Cabreira A. — Biographie de Antonio Cabreira: (Collection des grands dictionnaires; Dictionnaire biographique internat. des Ecrivains ecc. Tomes XIV et XV). Paris, s. a. 8°.

Id. — Sur le problème relatif à la résolution d'un triangle dont on connaît deux côtés et l'angle opposé à l'un d'eux. (Bull. de Sciences math. et phys. élément., fondé par M. Niewenglowski. Onzième année. N. 12). Paris, 1906. 8°.

Id. — Sur les proprietés de deux Cercles égaux et tangents. Coimbra, 1906. 8°.

Caldarera F. — Corso di meccanica razionale. Vol. III. Equilibrio e moto dei sistemi continui. Idrostatica.. Idrodinamica. Palermo, 1906. 8°.

Comune di Venezia. Case sane, economiche e popolari. Bergamo, s. a. 8°.

Expédition antarctique belge. Résultats du voyage du S. Y. Belgica en 1897-1898-1899 sous commandement de A. de Gerlache de Gomery. Rapports scientifiques. Zoologie, Météorologie. Botanique. Cartes. Anvers, 1903-1904. f.

Ferraris C. — Gli inscritti nelle Università e negli Istituti superiori del Regno nel dodicennio scolastico dal 1893-94 al 1904-05. (Dalla Riforma Sociale, fasc. 5. Anu. XIII). Torino, 1906. 8°.

Lamas A. — Desde la Cárcel. Santiago, 1905. 8°.

Russo A. — Differenti stati dei corpi cromatici nell'ooplasma dei mammiferi e loro riproduzione sperimentale. II. Nota prel. (dal Bollett. dell'Acc. Gioenia di sc. nat. in Catania, Fasc. LXXXIX). s. l. 1906. 8°.

Stabile F. — Del suffisso Ositas. Cava, s. a. 8°.

V. C.